

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 01/2015

Uima-allasvesimääritykset

**Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Teemu Näykki,
Katarina Björklöf, Riitta Koivikko, Keijo Tervonen,
Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 01/2015

Uima-allasvesimääritykset

**Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Teemu Näykki,
Katarina Björklöf, Riitta Koivikko, Keijo Tervonen,
Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas**



Helsinki 2015

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 12/2015
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestäjä
Profest SYKE, Suomen ympäristökeskus (SYKE)
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
Helsinki 2015

Julkaisu on saatavana vain internetistä:
www.syke.fi/julkaisut / helda.helsinki.fi/syke

ISBN 978-952-11-4490-5 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkokj.)

ALKUSANAT

Suomen ympäristökeskus (SYKE) toimii ympäristönsuojelulain nojalla määrättyinä ympäristöalan vertailulaboratoriona Suomessa. Yksi tärkeimmistä vertailulaboratorion tarjoamista palveluista on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. SYKEN laboratoriotoiminnan testaus-, kalibrointi- ja tutkimustointa sekä vertailumittausten järjestäminen (Proftest SYKE) ovat FINAS – akkreditoituja (SFS-EN ISO/IEC 17025, SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

Tämä pätevyyskoe on toteutettu SYKEN vertailulaboratorion toiminta-alueella ja se antaa ulkopuolisen laadunarvion laboratoriotulosten keskinäisestä vertailtavuudesta sekä laboratorioden määritysten luotettavuudesta.

Pätevyyskokeen onnistumisen edellytys on järjestäjän ja osallistujien välinen luottamuksellinen yhteistyö.

Lämmin kiitos yhteistyöstä kaikille osallistujille!

PREFACE


Finnish Environment Institute (SYKE) is appointed National Reference Laboratory in the environmental sector in Finland. The duties of the reference laboratory include providing interlaboratory proficiency tests and other comparisons for analytical laboratories and other producers of environmental information. The testing and the calibration laboratories as well as the proficiency testing provider (Proftest SYKE) of the SYKE laboratory center have been accredited by the Finnish Accreditation Services (EN ISO/IEC 17025, EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

This proficiency test has been carried out under the scope of the SYKE reference laboratory and it provides an external quality evaluation between laboratory results, and mutual comparability of analytical reliability.

The success of the proficiency test requires confidential co-operation between the provider and participants.

Thank you for your participation!

Helsingissä 7. huhtikuuta 2015 / Helsinki 7 April 2015



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Director of Laboratory

SISÄLLYS

1	Johdanto	6
2	Toteutus.....	6
2.1	Vastuutahot	6
2.2	Osallistujat	6
2.3	Näytteet ja niiden toimitus	7
2.4	Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys.....	7
2.5	Palaute pätevyyskokeesta	7
2.6	Tulosten käsittely	8
2.6.1	Tulosaineiston esitestaus	8
2.6.2	Vertailuarvot	8
2.6.3	Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo.....	9
3	Tulokset ja niiden arviointi	9
3.1	Tulokset	9
3.2	Analyysimenetelmät.....	11
3.3	Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	12
4	Pätevyyden arviointi	13
5	Yhteenvedo.....	15
6	Summary in English.....	16
7	Lähteet.....	17
	LIITE 1 : Pätevyyskokeen osallistujat	18
	LIITE 2 : Näytteiden valmistus	19
	LIITE 3 : Näytteiden homogeenisuuden testaus	20
	LIITE 4 : Näytteiden säilyvyyden testaus	21
	LIITE 5 : Palaute pätevyyskokeesta	23
	LIITE 6 : Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet.....	24
	LIITE 7 : Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä	25
	LIITE 8 : Osallistujakohtaiset tulokset	27
	LIITE 9 : Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	36
	LIITE 10 : Yhteenvedo z-arvoista	42
	LIITE 11 : z-arvot suuruusjärjestyksessä	43
	LIITE 12 : Merkitsevät erot menetelmien välillä	48
	LIITE 13 : Määrittämenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset.....	49
	LIITE 14 : Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista	55
	KUVAILULEHTI.....	60
	DOCUMENTATION PAGE.....	61
	PRESENTATIONSBLAD	62

1 Johdanto

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen uima-allasvesiä analysoiville laboratorioille tammi-kuussa 2015 (SPW 01/15). Pätevyyskokeessa testattiin allasvesien kloori-, KMnO_4 -, NO_3 -, pH-, sameus- ja ureamäärityksiä. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli selvittää uima-allasvesiä analysoivien laboratorioiden tulosten vertailukelpoisuutta.

Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin standardin SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] lisäksi standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin teknistä raporttia [3]. Uima-allasvesien pätevyyskokeen järjestäminen sisältyy akkreditoituun pätevyys-alueeseen.

2 Toteutus

2.1 Vastuutahot

Järjestäjä:

Proftest SYKE, Suomen ympäristökeskus, Laboratoriokeskus
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki, puh. 0295 251 000, faksi 09 448 320

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt:

Mirja Leivuori	koordinaattori
Katarina Björklöf	koordinaattorin sijainen
Riitta Koivikko	koordinaattoriharjoittelija
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus
Teemu Näykki	analytiikan asiantuntija (NO_3 , pH, sameus, KMnO_4)

Yhteistyökumppani:

Pätevyyskokeen järjestämisessä sekä analytiikan asiantuntijana kloori- ja ureamäärityksissä toimi Sami Tyrväinen Ramboll Finland Oy:stä.

Alihankinta:

Ramboll Finland Oy / Ramboll Analytics (T039, www.finas.fi) kloori- ja ureamääritykset.

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 25 laboratoriota (Liite 1), 23 Suomesta ja 2 muista Euroopan maista. Kaikilla osallistujilla oli standardin SFS EN ISO/IEC 17025 mukainen laatujärjestelmä. Akkreditoituja määritysmenetelmiä käyttivät ainakin osassa määrityksistään kaikki osallistujat. Järjestävän laboratorion (SYKE Laboratoriokeskus, Helsinki, T003,

www.finas.fi) tunnus tässä pätevyyskokeessa on 1. Kloori- ja ureamääritykset tehtiin alihankintana Ramboll Analytics laboratoriossa ja heidän osallistujatunnuksensa tulos-taulukoissa on 13.

2.3 Näytteet ja niiden toimitus

Näyteastoiden puhtaustarkistukseen satunnaisesti eri pesueristä valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä. Kolmen vuorokauden kuluttua näyteastoiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä ammoniumtyppi, nitraatti tai sähkönjohtavuus. Mittaustulokset osoittivat näyteastoiden täyttävän puhtaudelle asetetut kriteerit.

Osallistujille toimitettiin kaksi uima-allasvettä (U1 ja U2). Lisäksi ureamääritystä varten toimitettiin yksi synteettinen (A1U) ja kolmas uima-allasvesinäyte (U3). Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä. Näytteet valmistettiin huomioiden uima-allasvesien normaalit pitoisuustasot [4].

Näytteet toimitettiin osallistujille 3.2.2015 ja ne olivat perillä seuraavana päivänä.

Näytteet analysoitiin 5.2.2015 mennessä ja tulokset raportoitiin pätevyyskokeen järjestäjälle viimeistään 9.2.2015. Yksi laboratorio toimitti tulokset päivän myöhässä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille sähköpostitse 12.2.2015.

2.4 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin NO_3^- -, sameus-, KMnO_4 -, pH- ja ureamääritysten avulla (Liite 3). Kokonaisuudessaan pätevyyskokeen näytteet todettiin homogeenisiksi.

Huonosti säilyvien testisuureiden (pH, vapaa ja sitoutunut kloori sekä kokonaiskloori, urea) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 20 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä määritettiin analysointipäivänä pH, kloori sekä urea ja tuloksia verrattiin keskenään (Liite 4). Säilyvyystestin perusteella testisuureet olivat säilyviä. Kirjallisuuden ja aikaisemman kokemuksen perusteella muiden testisuureiden tiedetään olevan säilyviä annetun analysointiajan puitteissa.

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Näytteiden lämpötila oli pääsääntöisesti alle 12 °C niiden saapuessa asiakkaille. Säilyvyystestauksen perusteella näytteiden lämpeneminen kuljetuksen aikana ei ole vaikuttanut osallistujien menestymiseen.

2.5 Palaute pätevyyskokeesta

Pätevyyskokeen teknisestä toteutuksesta saatu palaute koski näyteastoiden vuotamista. Lisäksi osallistajat ilmoittivat myös virheellisesti raportoimistaan tuloksia (Liite 5). Kaikki saatu palaute on arvokasta ja sitä hyödynnetään toimintaa kehitettäessä.

Järjestäjän osallistujakohtainen palaute koski raportoimatta jätettyjä tietoja sekä rinnakkais- tuloksien laajaa vaihteluväliä. Lisäksi järjestäjä rohkaisee osallistujia raportoimaan myös entsyymaattisella ureatestillä määritettyjä tuloksia, jos osallistujalla tekniikka on käytettävissä (Liite 5).

2.6 Tulosten käsittely

2.6.1 Tulosaineiston esitestaus

Aineiston normalisuus testattiin Kolmogorov-Smirnov –testillä. Tulosaineistosta poistettiin mediaanista merkitsevästi poikkeavat tulokset Grubbs- tai Hampel-testillä ennen keskiarvon laskemista. Myös robustissa laskennassa hylättiin tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % tai 5 kertaa alkuperäisen tulosaineiston robustista keskiarvosta.

Osallistajat raportoivat kloori-, sameus- ja ureamäärityksistä rinnakkaistulokset. Yksittäisen osallistujan rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien osallistujien rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Testi tunnistaa harha-arvoina rinnakkaistulokset, joiden erotus poikkeaa merkitsevästi muiden rinnakkaistulosten erotuksesta. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä.

Harha-arvotestejä ja tulosten tilastollista käsittelyä esitetään tarkemmin Profitest asiakas- ohjeessa [5].

2.6.2 Vertailuarvot

Laskennallista pitoisuutta käytettiin vertailuarvona ureamäärityksissä (A1U) ja muissa määrityksissä osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Ureamäärityksissä näytteiden U2U ja U3U laskennallisessa vertailuarvossa on huomioitu käytetyn uima-allasveden urean pohja- pitoisuus.

Vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus (U_{pt} , $k=2$) arvioitiin näytteen valmistuksen perusteella, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa. Synteettiselle näytteelle A1U suurin epävarmuuden lähde oli lähtökemikaalin puhtaus ja muille näytteille pohjapitoisuuden mittausepävarmuus. Vertailuarvon mittausepävarmuus arvioitiin robustin keskihajonnan avulla, kun vertailuarvona käytettiin robustia keskiarvoa [2, 4]. Laskennallisen vertailuarvon laajennet- tu mittausepävarmuus 95 % luottamusvälillä oli 0,7 % synteettiselle näytteelle A1U ja uima- allasvesille (U2U ja U3U) 2,2 - 3,2 %. Robustin keskiarvon avulla lasketun vertailuarvon laajennettu mittausepävarmuus oli pH- määrityksissä alle 1 % sekä muissa määrityksissä korkeintaan 10 %, paitsi näytteen U1S 11 % sameuden ja näytteen U2K 11 % vapaan kloorin määrityksessä (Liite 6). Liitteessä 6 on esitetty vertailuarvot ja vertailuarvojen määrittämistapa, laajennetut mittausepävarmuudet sekä vertailuarvon luotettavuus.

2.6.3 Tulosten arvioinnissa käytetty kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioden tulokset arvioitiin z-arvon avulla, joka laskettiin arvioinnissa käytetyn hajonnan (s_p) avulla. Tarvittaessa osallistuja voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon käyttäen muuta tavoitehajonta-arvoa tai korjattuja tuloksia. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty Profest asiakasohjeessa [5].

Arviointikriteerinä käytettyä tavoitehajontaa asetettaessa otettiin huomioon määritettävän testisuureen pitoisuus, sen homogeenisuus ja säilyvyys näytteessä, vertailuarvon mittaasepävarmuus sekä laboratorioden menestyminen aikaisemmissa pätevyyskokeissa. Kokonaishajonnan tavoitearvoksi 95 % luottamusvälillä asetettiin pH-arvolle 0,2 pH-yksikköä ja muille määrityksille 8–30 % (Taulukko 1).

Tulosten arviointia ei ole muutettu alustavien tulosten lähettämisen jälkeen.

Kunkin vertailuarvon luotettavuus arvioitiin sen standardimittaasepävarmuuden (u_{pt}) ja arviointikriteerinä käytetyn tavoitehajonnan (s_p) suhteen avulla [3]. Suhdeluku oli pääsääntöisesti $\leq 0,3$, joten vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina (Liite 6).

Arvioinnissa käytetyn tavoitehajonnan (s_p) luotettavuutta arvioitiin vertaamalla sitä osallistujien tulosten robustiin keskihajontaan [3]. Testisuureen tulosten robusti keskihajonta oli yleensä pienempi kuin $1,2 \cdot s_p$, joten tulosaineiston yhtenevyyskriteeri täyttyi ja arvioinnissa käytettyjä tavoitehajontoja sekä samalla myös z-arvoja voitiin pitää luotettavina. Tavoitehajonnan yhtenevyyskriteerit eivät täytyneet osalle testisuureista, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta.

Vertailuarvon luotettavuus¹ ja yhtenevyyskriteeri² eivät täytyneet seuraavien testisuureiden osalta, mikä heikentää näiden tulosten arvioinnin luotettavuutta:

Näyte	Määritys
U2K	Cl ₂ _free ^{1,2}
U1S	Turbidity ^{1,2}

3 Tulokset ja niiden arviointi

3.1 Tulokset

Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on esitetty taulukossa 1. Tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä on selitetty liitteessä 7. Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8. Tulokset ja niiden mittaasepävarmuudet on esitetty graafisesti liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen z-arvoista on esitetty liitteessä 10 sekä osallistujakohtaiset z-arvot suuruus-järjestyksessä liitteessä 11.

Ureatuloksista ainoastaan synteettisten näytteiden A1U tulos on arvioitu. Uima-allasnäytteiden U2U ja U3U ureamäärityksissä havaittiin edellisten pätevyyskokeiden mukaisesti Koroleffin

määrittämenetelmän ja entsyymaattisen ureatestin välillä selvä tasoero, jonka vuoksi tuloksia ei voitu arvioida.

Tulosten robustit keskihajonnat arvioituilla testisuureilla olivat välillä 1,2–20,3 % (Taulukko 1). Edellisen vuoden uima-allasvesivertailussa tulosten hajonnat olivat välillä 0,8–37 % [6].

Taulukko 1. Yhteenveto pätevyyskokeen 01/2015 tuloksista

Table 1. Summary of the results in the proficiency test 01/2015.

Analyte	Sample	Unit	Assigned value	Mean	Rob. mean	Median	SD rob	SD rob %	2*s _p %	n (all)	Acc z %
Cl ₂ _comb	U1K	mg/l	0,68	0,69	0,68	0,68	0,05	7,7	30	19	89
	U2K	mg/l	0,57	0,57	0,57	0,56	0,08	14,5	30	18	83
Cl ₂ _free	U1K	mg/l	0,48	0,48	0,48	0,48	0,05	10,7	20	19	84
	U2K	mg/l	0,47	0,47	0,47	0,49	0,09	18,6	20	18	67
Cl ₂ _total	U1K	mg/l	1,17	1,16	1,17	1,16	0,03	2,7	10	20	90
	U2K	mg/l	1,07	1,06	1,07	1,06	0,04	3,4	10	19	89
KMnO ₄	U1P	mg/l	17,5	17,5	17,5	17,5	0,9	5,0	15	23	96
	U2P	mg/l	10,9	11,0	10,9	10,9	0,7	6,8	15	22	91
NO ₃	U1N	mg/l	28,8	28,8	28,8	28,8	0,8	2,9	10	18	83
	U2N	mg/l	50,5	50,6	50,5	50,6	1,6	3,1	8	17	88
pH	U1H		7,60	7,59	7,60	7,62	0,10	1,3	2,6	24	100
	U2H		6,48	6,47	6,48	6,46	0,08	1,2	3,1	23	91
Turbidity	U1S	FNU	0,43	0,43	0,43	0,42	0,09	20,3	30	25	96
	U2S	FNU	0,59	0,59	0,59	0,58	0,11	18,1	30	24	92
Urea	A1U	mg/l	0,30	0,31	0,31	0,31	0,02	6,6	10	19	83
	U2U	mg/l	0,64	0,36	0,35	0,29	0,17	49,2	-	18	-
	U3U	mg/l	0,94	0,53	0,52	0,44	0,23	45,3	-	18	-

Rob. mean: Robusti keskiarvo, *The robust mean*, SD rob: Robusti keskihajonta, *The robust standard deviation*, SD rob %: Robusti keskihajonta prosentteina, *The robust standard deviation as percent*, 2*s_p %: Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta, *The total standard deviation for proficiency assessment at the 95 % confidence interval*, Acc z %: Niiden tulosten osuus (%), joissa $|z| \leq 2$, *The results (%), where $|z| \leq 2$* , n(all): Osallistujien kokonaislukumäärä, *The total number of the participants*.

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA käsittely)

Table 2. Summary of the replicate determinations (ANOVA statistics).

Analyte	Sample	Unit	Ass.val.	Mean	s_w	s_b	s_t	$s_w\%$	$s_b\%$	$s_t\%$	s_b/s_w
Cl ₂ _comb	U1K	mg/l	0,68	0,69	0,032	0,091	0,097	4,9	14	15	2,8
	U2K	mg/l	0,57	0,57	0,021	0,103	0,105	3,6	18	19	5,0
Cl ₂ _free	U1K	mg/l	0,48	0,48	0,021	0,051	0,055	4,4	11	12	2,5
	U2K	mg/l	0,47	0,47	0,024	0,076	0,080	5,0	16	17	3,2
Cl ₂ _total	U1K	mg/l	1,17	1,16	0,031	0,033	0,046	2,7	2,8	3,9	1,1
	U2K	mg/l	1,07	1,06	0,009	0,047	0,048	0,88	4,3	4,4	4,9
Turbidity	U1S	FNU	0,43	0,43	0,023	0,078	0,082	5,4	18	19	3,4
	U2S	FNU	0,59	0,59	0,021	0,099	0,102	3,5	17	17	4,7
Urea	A1U	mg/l	0,30	0,31	0,013	0,024	0,027	4,2	7,9	9,0	1,9
	U2U	mg/l	0,64	0,36	0,012	0,170	0,170	3,4	47	47	14
	U3U	mg/l	0,94	0,53	0,014	0,227	0,227	2,6	43	43	16

Ass.val. – vertailuarvo, *assigned value*; s_w – toistettavuus, *repeatability standard error*; s_b – laboratorioiden välinen keskihajonta, *between laboratory standard errors*; s_t – uusittavuus, *reproducibility standard error*.

Kloori-, sameus- ja ureamäärityksistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset, jotka käsiteltiin tilastollisesti varianssianalyysillä (ANOVA, Taulukko 2). Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittelyn toistettavuutta ja yhdessä laboratorioiden välisen (s_b) kanssa ne kuvaavat määrittelyn uusittavuutta (s_t). Robusteja menetelmiä käytettäessä laboratorioiden välisen hajonnan ja laboratorioiden sisäisen hajonnan suhteen s_b / s_w tulisi olla 2–3, jos tulosaineisto on yhtenäinen eikä eri analyysimenetelmillä ole vaikutusta tuloksiin. Kloorimäärittelyissä suhde uusittavuus/toistettavuus (s_b/s_w) oli 1,1–5,0, sameusmäärittelyissä 3,4–4,7 ja ureamäärittelyissä 1,9–16 (Taulukko 2).

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden eri analyysimenetelmillä saatujen tulosten välisiä eroja on esitetty liitteessä 12. Analyysimenetelmien välinen tilastollinen tarkastelu tehtiin, jos yksittäisellä menetelmällä saatuja tuloksia oli vähintään viisi. Menetelmien välinen tilastotarkastelu tehtiin keskiarvojen suhteen t-testillä. Menetelmien tilastollista tarkastelua ei tehty ryhmään 'Muu menetelmä' koodatuista tuloksista, sillä tähän ryhmään sisältyi tarkemmin yksilöimättömiä menetelmiä. Menetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset on esitetty graafisesti liitteessä 13.

Kloorimäärittelykset (Cl₂_comb, Cl₂_free, Cl₂_tot)

Kokonaiskloorimäärittelyssä (kokonais- ja vapaa kloori) n. 75 % osallistujista käytti kolorimetristä menetelmää SFS-EN ISO 7393-2 ja 2 osallistujaa titrimetristä menetelmää SFS-EN ISO 7393-1. Muuta menetelmää käyttäneet osallistujat eivät kuvanneet menetelmäänsä tarkemmin. Ainoastaan kerran mainittiin kumottu SFS 3041 (1987), joka on vastaava kuin voimassa oleva standardi SFS-EN ISO 7393-2. Pääsääntöisesti sitoutunut kloori määritettiin laskennallisesti kokonaiskloorin ja vapaan kloorin erotuksena (Liite 13). Tuloksia käytetyille eri menetelmille ei ollut riittävästi tilastolliseen tarkasteluun, mutta tuloksille ei havaittu eroja graafisen tarkastelun perusteella (Liite 13).

Permanganaattiluku (KMnO₄)

KMnO₄-määrittelyssä 60 % osallistujista käytti manuaalista titrausmenetelmää SFS 3036 ja noin 35 % standardimenetelmää SFS 3036 sovellettuna automaattiselle titrauslaitteelle (Liite 13). Kaksi osallistujaa käytti muuta menetelmää (mm. modifioitu kansallinen standardimenetelmä). Menetelmävertailussa menetelmien välillä ei todettu tilastollisia eroja.

Nitraatti (NO₃)

Osallistujista 7 määrittä nitraatin standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuvalla automaattisella menetelmällä. Viisi osallistujaa käytti IC-menetelmää perustuen SFS-EN ISO 10304 standardiin, kolme osallistujaa sulfaniilamidivärjäykseen perustuvaa Aquakem-sovellusta, yksi osallistuja valmisputkimenetelmää ja yksi osallistuja muuta menetelmää (Liite 13). Graafisessa menetelmien välisessä vertailussa ei havaittu tuloksissa eroja.

pH

pH-määrittelyssä käytettiin yleisimmin vähäionisille vesille tarkoitettua elektrodia ja noin puolet vähemmän yleiselektrodia. Yksi osallistuja käytti muuta elektrodia. Menetelmävertailussa havaittiin, että vähäionisille vesille tarkoitettua elektrodilla saatiin näytteelle U1H korkeammat pH tulokset ($7,62 \pm 0,08$ mg/l) kuin yleiselektrodia käytettäessä ($7,54 \pm 0,11$ mg/l), (Liite 12). Ero on kuitenkin pienempi kuin pH-mittauksen tavanomainen laajennettu mittaus-epävarmuus (0,1-0,2 pH-yksikköä).

Sameus (Turbidity)

Pääosin kaikki osallistujat käyttivät sameuden määrittelyssä laitetta, joka mittasi hajaantunutta säteilyä. Vain yksi osallistuja käytti muuta menetelmää (Liite 13).

Urea

Suurin osa osallistujista määrittä urean käyttäen Koroleffin menetelmää [7]. Kolme osallistujaa käytti entsyymaattista fotometristä menetelmää. Tulosten vähyiden vuoksi tilastollista menetelmävertailua ei tehty, mutta graafisen kuvaajan perusteella Koroleffin menetelmällä saadut tulokset olivat uima-allasvesinäytteissä U2U ja U3U pienempiä kuin entsyymaattisilla menetelmillä saadut tulokset (Liite 13). Ureapitoisuuden keskiarvo uima-allasvedelle U2U on Koroleffin menetelmää käytettäessä 0,28 mg/l ja entsyymaattisella ureatestillä 0,64 mg/l. Vastaavasti ureapitoisuuden keskiarvo uima-allasvedelle U3U on Koroleffin menetelmää käytettäessä 0,42 mg/l ja entsyymaattisella ureatestillä 0,90 mg/l. Koroleffin menetelmällä saadut ureapitoisuudet ovat noin 45 % laskennallisesta vertailuarvosta, kun entsyymaattinen määrittely on lähellä arvioitua laskennallista arvoa. Synteettisessä näytteessä A1U eri menetelmillä saadut keskiarvo tulokset olivat lähes samat (Liite 13).

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Osallistujia pyydettiin ilmoittamaan tulostensa laajennetut mittausepävarmuudet ($k=2$) prosentteina (Taulukko 3). Kaikki osallistujat raportoivat ainakin osalle tuloksistaan laajennetun mittausepävarmuuden (Liite 9, Liite 13, Taulukko 3). Liitteessä 14 on esitetty esimerkkejä osallistujien mittausepävarmuuksista eri arviointimenetelmillä. Mittausepävarmuuden arvioinnissa käytettiin eniten sisäisestä laaduntarkkailusta (synteettinen näyte) saatua aineistoa

huomioiden rinnakkaismääritykset (Method 4, Liite 14) ja menetelmän validoinnissa saatua aineistoa (Method 8). Mittausepävarmuuden arvioinnissa pH-määrityksille käytettiin eniten sisäisen laaduntarkkailun aineistoa (synteettinen näyte, Method 2) sekä sisäisen laadunvarmistuksen ja pätevyyskokeiden tuloksia (Method 6). Osa osallistujista (1-4) hyödynsi mittausepävarmuuden laskennassa MUKit-laskentaohjelmaa [8], joka on saatavilla SYKEN kalibrointi- ja sopimuslaboratorion www-sivuilla osoitteessa: <http://www.syke.fi/envical>.

Osallistujien ilmoittamissa laajennetuissa mittausepävarmuuksissa havaitaan joillekin testisuureille laaja vaihteluväli (Taulukko 3). Optimaalisella mittausalueella laajennettu mittausepävarmuus ($k = 2$) on tyypillisesti 10–30 %. Lähellä menetelmän määritysrajaa suhteellinen mittausepävarmuus on tätä suurempi. Korkean mittausepävarmuuden raportoineiden osallistujien olisi kuitenkin syytä tarkastella mittausepävarmuuden realistisuutta.

Taulukko 3. Osallistujien raportoimien laajennettujen mittausepävarmuuksien ($k=2$) vaihteluvälit prosentteina.

Table 3. The ranges of the reported expanded uncertainties ($k=2$) by participants as percent.

Määrittys Measurement	Näyte Sample	Laajennetun mittausepävarmuuden vaihteluväli, % The range of the expanded measurement uncertainties, %
Cl ₂ _comb	U1K	10-35
	U2K	10-35
Cl ₂ _free	U1K	10-25
	U2K	10-25
Cl ₂ _total	U1K	10-21
	U2K	10-21
KMnO ₄	U1P	5-29
	U2P	5-36
NO ₃	U1N	6-29
	U2N	6-29
pH	U1H	1,3-5
	U2H	1,6-5
Turbidity	U1S	1-40
	U2S	1-36
Urea	A1U	10-40
	U2U	10-40
	U3U	10-40

4 Pätevyyden arviointi

Tuloksia arvioitiin z-arvojen perusteella käyttäen seuraavia kriteereitä:

Kriteeri	Arviointi
$ z \leq 2$	Hyväksyttävä
$2 < z < 3$	Kyseenalainen
$ z \geq 3$	Ei-hyväksyttävä

Osallistujien pätevyyden arviointi osallistujakohtaisesti on esitetty liitteessä 8. Liitteessä 10 on kuvattu yhteenvedo osallistujien z-arvoista sekä osallistujien z-arvojen jakauma on kuvattu liitteessä 11. Koko tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli yhteensä 89 %, kun tulosten sallittiin poiketa 8 – 30 % ja 0,2 pH-yksikköä vertailuarvosta (Liite 10). Kaikki osallistujat

käyttivät akkreditoituja määritysmenetelmiä ainakin osassa määrittämiä (Liite 10). Akkreditoituina ilmoitetuista tuloksista hyväksyttäviä oli 88 %. Edellisen vuoden vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 87 % [6]. Yhteenveto pätevyyskokeesta ja vertailu edelliseen vastaavaan pätevyyskokeeseen esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4. Yhteenveto pätevyyden arvioinnista.

Table 4. Summary of the performance evaluation.

Määrittäminen Measurement	$2 \cdot s_p\%$	Hyväksyttäviä tuloksia, % Satisfactory results, %	Huomioita Remarks
Cl ₂ _comb sitoutunut kloori	30	86	Menestyminen hyvä. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 69 % [6].
Cl ₂ _free vapaa kloori	20	75	Näytteen U2K vertailuarvon suuri epävarmuus ja tulosten suuresta hajonnasta johtuva yhtenevyysskriteerin täyttymättömyys heikentävät arvioinnin luotettavuutta. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 80 % [6].
Cl ₂ _total kokonaiskloori	10	90	Hyvä menestyminen. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 98 % [6].
KMnO ₄	15	93	Hyvä menestyminen. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 % [6].
NO ₃	8–10	86	Menestyminen hyvä. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 82 % [6].
pH	2,6–3,1	96	Hyvä menestyminen. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 95 % [6].
Turbidity sameus	30	94	Näytteen U1S vertailuarvon suuri epävarmuus ja tulosten suuresta hajonnasta johtuva yhtenevyysskriteerin täyttymättömyys heikentävät arvioinnin luotettavuutta. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia oli 93 % [6].
Urea	10	83	Ainoastaan synteettisen näytteen A1U ureatulokset arvioitu osallistujakohtaisesti. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa hyväksyttäviä tuloksia synteettisille näytteille A1U ja A2U oli 86 % [6].

Ureamääritysten arviointi

Vain synteettisen näytteen A1U ureatulokset pystyttiin arvioimaan, vaikka suurin osa osallistujista käytti Koroleffin menetelmää [7] ja vain kolme osallistujaa entsymaattista fotometristä menetelmää. Todellisilla uima-allasvesinäytteillä U2U ja U3U näiden menetelmien tulokset erosivat kuitenkin niin paljon, että pätevyyden arviointia ei voinut tehdä. Osallistujien toivotaan raportoivan enemmän entsymaattisella menetelmällä määritettyjä tuloksia menetelmävertailun kattavuuden parantamiseksi. Ureamääritysmenetelmien soveltuvuuden arviointia uima-allasvesimäärittämiin jatkettiin edellisen vastaavan pätevyyskokeen mukaisesti [6].

Taulukossa 5 on arvioitu käytettyjen menetelmien soveltuvuus ureamääritykseen eri näytteille saannon avulla. Saanto laskettiin kyseisellä menetelmällä saatujen tulosten keskiarvosta (saanto% = 100 x tulosten keskiarvo/ laskennallinen pitoisuus).

Menetelmien arvioinnissa käytettiin seuraavia kriteereitä [6]:

Saanto/näyte, % <i>Recovery/sample, %</i>	Arviointi <i>Assessment</i>
90-110 / A1U 80-120 / U2U, U3U	Soveltuu uima-allasvesien ureamääritykseen.
<90 tai > 110 / A1U < 80 tai >120 / U2U, U3U	Ei sovellu uima-allasvesien ureamäärityksiin ilman lisävalidointia.

Taulukko 5. Arviointi menetelmän soveltuvuudesta.

Table 5. Assessment of the analytical methods used in urea determination.

Menetelmä <i>Method</i>	Näyte <i>Sample</i>	Saanto, % <i>Recovery, %</i>	Arvio menetelmän soveltuvuudesta <i>Assessment</i>
Method 3201 Koroleffin menetelmä	A1U	103	Menetelmän käyttö uima-allasvesien ureamäärityksissä edellyttää lisävalidointia , jossa matriisin vaikutus otetaan huomioon.
	U2U	44	
	U3U	45	
Method 3203 Entsyaattinen fotometrinen menetelmä	A1U	110	Tämän pätevyyskoetulosten perusteella menetelmä soveltuu hyvin uima-allasveden ureamäärityksiin.
	U2U	100	
	U3U	96	

5 Yhteenveto

Proftest SYKE järjesti helmikuussa 2015 pätevyyskokeen uima-allasvesiä analysoiville laboratorioille. Pätevyyskokeessa testattiin allasvesien kloori-, KMnO_4 -, NO_3 -, pH-, sameus- ja ureamäärityksiä. Ureamääritystä varten toimitettiin myös kaksi synteettistä näytettä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 25 laboratoriota.

Pätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määrityksessä 0,2 pH-yksikön ja muissa määrityksissä 8–30 %:n poikkeama vertailuarvosta. Määrityksen vertailuarvona käytettiin ureamäärityksessä laskennallista arvoa ja muissa määrityksissä robustia keskiarvoa. Kokonaisuudessaan hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %.

Ureatuloksista arvioitiin synteettisen näytteen A1U tulokset. Uima-allasvesinäytteiden U2U ja U3U ureatuloksia ei arvioitu, koska suurin osa osallistujista käytti Koroleffin menetelmään perustuvaa määritystä ja tällä menetelmällä saadut tulokset poikkesivat huomattavasti laskennallisista pitoisuuksista. Koroleffin menetelmällä saadut tulokset olivat ainoastaan 45 % laskennallisista ureapitoisuuksista. Vuoden 2014 vastaavassa pätevyyskokeessa Koroleffin menetelmällä määritetyt ureapitoisuudet olivat 55 % laskennallisista arvoista [6]. Käytettäessä uima-allasvesien ureapitoisuuden määrittämiseen Koroleffin menetelmää tulisi näytetyypin vaikutus tuloksiin selvittää paremmin.

6 Summary in English

Proftest SYKE carried out the proficiency test for analysis of combined chlorine, free chlorine, total chlorine, permanganate index, nitrate, pH, turbidity and urea from swimming pool water in February 2015. In total, 25 laboratories participated in this proficiency test. The samples of the proficiency test passed the test of homogeneity and stability (Appendices 3 and 4).

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejecting the outliers according to the Grubbs or Hampel test. The results which deviated more than 50 % or 5 times from the robust mean were also rejected before statistical robust results handling. The calculated concentration was used as the assigned value for urea determination and the robust mean of the reported results for the other determinations (Appendix 6). The performance of the participants was evaluated by using z scores (Appendices 7, 8, 10 and 11). The summary of the proficiency test results is presented in Table 1 and the summary of the replicate determinations based on the ANOVA statistical handling in Table 2. The summary of the performance evaluation is shown in Table 4.

The results grouped by the analytical methods are presented in Appendices 12 and 13. In general, the differences between the results obtained by the various analytical methods were small. Only for pH measurements from the sample U1H the difference was significant between the results obtained by using the electrode for low ionic waters and the universal electrode (Appendix 12). Noticeable is that there is clear difference between the urine result in swimming pool water sample (U2U and U3U) measured using the Koroleff's method [7] and the enzymatic photometric method (Appendix 13). Due this difference the urine results for the samples U2U and U3U were not evaluated. Almost all participants reported the expanded uncertainties with their results for at least some of their results (Appendices 9 and 14). The range of the reported uncertainties varied between the measurements and the sample types (Table 3).

In this proficiency test 89 % of the results were regarded to be satisfactory when the standard deviation for performance assessment from the assigned value at 95 % confidence interval was 8–30 % and 0.2 pH-unit for pH measurements (Table 1, Appendix 10).

7 Lähteet

1. SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
2. ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
3. Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196, www.iupac.org.
4. STM asetus 315/2002 Uimahallien ja kylpylöiden allasvesien laatuvaatimuksia ja valvontatutkimuksia.
5. Profest SYKE Guide for laboratories: www.syke.fi/proftest/en → Running proficiency test www.syke.fi/download/noname/%7B3FFB2F05-9363-4208-9265-1E2CE936D48C%7D/39886.
6. Leivuori, M., Tyrväinen, S., Korhonen-Ylönen, K., Näykki, T., Tervonen, K., Lanteri, S. ja Ilmakunnas, M., 2014. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2014, Uima-allasvesivertailu. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13/2014, 69s, Helsinki. <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/44864>.
7. Koroleff, F. 1983. Determination of urea. In Methods of Seawater Analysis (Grasshoff, K., Erhardt, M. & Kremling K., eds.). Verlag Chemie, Weinheim, pp. 158-162.
8. Näykki, T., Virtanen, A. and Leito, I., 2012. Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation. Accred. Qual. Assur. 17: 603-612. *Mukit website: www.syke.fi/envical.*
9. Magnusson, B. Näykki, T., Hovind, H. and Krysell, M., 2012. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. NT Technical Report 537. Nordtest. (<http://www.nordtest.info/index.php/technical-reports.html>)
10. Ellison, S., L., R. and Williams, A. (Eds). (2012) Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, ISBN 978-0-948926-30-3. Available from www.eurachem.org.
11. ISO/IEC Guide 98-3:2008. Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).

LIITE 1: Pätevyyskokeen osallistujat*Participants in the proficiency test*

Maa / Country	Osallistuja / Participant
Finland	Ahma ympäristö Oy, Ilmajoki Ahma Ympäristö Oy, Rovaniemi BotniaLab Oy Eurofins Scientific Finland Oy Kokkolan yksikkö HaKaLab Oy Jyväskylän Ympäristölaboratorio, Jyväskylä KCL Kymen Laboratorio Oy Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Pori Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Rauma Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja Metropolilab Oy Oulun seudun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Oulu Ramboll Finland Oy, Ramboll Analytics, Lahti Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Joensuu Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kajaani Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio SeiLab Oy SYKE Ympäristökemia Helsinki VITA-Terveyspalvelut Oy, VITA Laboratorio ÅMHHM laboratoriet, Jomala, Åland
Sweden	Eurofins Environment testing Sweden AB, Lidköping
Switzerland	Services de la securite alimentaire et des affaires veterinaires

LIITE 2: Näytteiden valmistus

Preparation of the samples

Analyytti/Näyte Analyte/Sample		U1K	U2K	
Cl ₂ _comb	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	< 0,10	< 0,10	
	Lisäys, mg/l Addition	C ₇ H ₇ CINaNO ₂ S* 3H ₂ O 0,58	0,40	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	0,68	0,57	
Cl ₂ _free	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	< 0,10	< 0,10	
	Lisäys, mg/l Addition	NaClO 0,66	0,73	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	0,48	0,47	
Cl ₂ _tot	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	< 0,10	< 0,10	
	Lisäys, mg/l Addition	1,24	1,13	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	1,17	1,07	
		U1H	U2H	
pH	Pohjapitoisuus Initial concentration pH-yksikkö	Na ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ 7,7	6,8	
	Vertailuarvo Assigned value pH-yksikkö	7,60	6,48	
		U1S	U2S	
Turbidity Sameus	Pohjapitoisuus, FTU Initial concentration	0,18	0,18	
	Lisäys, FTU Addition	HACH Formazin 0,45	0,61	
	Vertailuarvo, FTU Assigned value	0,43	0,59	
		U1N	U2N	
NO ₃	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	18,5	18,5	
	Lisäys, mg/l Addition	NaNO ₃ 10	32	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	28,8	50,5	
		U1P	U2P	
KMnO ₄	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	4,6	4,6	
	Lisäys, mg/l Addition	C ₇ H ₆ O ₃ 13,1	6,5	
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	17,5	10,9	
		A1U	U2U	U3U
Urea	Pohjapitoisuus, mg/l Initial concentration	-	0,10	0,10
	Lisäys, mg/l Addition	CO(NH ₂) ₂ 0,29	0,51	0,80
	Vertailuarvo, mg/l Assigned value	0,30	0,64	0,94

LIITE 3: Näytteiden homogeenisuuden testaus

Homogeneity of the samples

Homogeenisuuskriteeri / Criterion for homogeneity:

$$s_a/s_p < 0.5 \text{ and } s_{bb}^2 < c, \text{ missä}$$

- $s_p\%$ = arvioinnissa käytetty hajonta prosentteina (tavoitehajonta)
(standard deviation for proficiency assessment as percent)
 s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2)
 s_a = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä
(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)
 s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)
 c $F1 \cdot s_{all}^2 + F2 \cdot s_a^2$, missä
 $s_{all}^2 = (0,3 \cdot s_p)^2$
 $F1 = 2,21$ kun osanäytteiden lukumäärä on 6 (when the number of sub samples is 6)
 $F2 = 1,69$ kun osanäytteiden lukumäärä on 6 (when the number of sub samples is 6).

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration mg/l or FTU	s_p %	s_p	s_a	s_a/s_p	$s_a/s_p < 0,5?$	s_{bb}	s_{bb}^2	c	$s_{bb}^2 < c?$
KMnO ₄ /U1P	17,1	7,5	1,28	0,26	0,20	Kyllä/Yes	0,59	0,35	0,51	Kyllä/Yes
KMnO ₄ /U2P	9,77	7,5	0,73	0,34	0,47	Kyllä/Yes	0,61	0,37	0,30	Ei/No*
Turbidity/U1S	0,61	15	0,09	0,009	0,10	Kyllä/Yes	0,02	0,0006	0,002	Kyllä/Yes
Turbidity/U2S	0,79	15	0,11	0,02	0,16	Kyllä/Yes	0,02	0,0003	0,003	Kyllä/Yes
NO ₃ /U1N	6,42	5	0,32	0,05	0,16	Kyllä/Yes	0,03	0,001	0,02	Kyllä/Yes
NO ₃ /U2N	10,98	4	0,44	0,05	0,11	Kyllä/Yes	0,08	0,006	0,04	Kyllä/Yes
Urea/U2U	0,63	5	0,03	0,006	0,19	Kyllä/Yes	0,00	0,00	0,0003	Kyllä/Yes
Urea/U3U	0,89	5	0,04	0,02	0,41	Kyllä/Yes	0,00	0,00	0,001	Kyllä/Yes
pH/U1H	7,68	1,3	0,10	0,005	0,05	Kyllä/Yes	0,02	0,0004	0,002	Kyllä/Yes
pH/U2H	6,52	1,6	0,10	0,02	0,16	Kyllä/Yes	0,04	0,002	0,002	Kyllä/Yes

* Havaittu ero sisältyi analyttiseen virheeseen. *The observed difference is included within the analytical error.*

Johtopäätös: Homogeenisuuskriteerit täyttyivät kaikkien muiden osalta paitsi permanganaattiluvun kohdalla näytteessä U2P. Kierroskohtainen tulos osoittaa kuitenkin myös permanganaattiluvun osalta U2P näytteen homogeenisuuden. Täten näytteitä voidaan pitää homogeenisina.

Conclusion: *The criteria of homogeneity fulfilled for all tested parameters, with exception of permanganate index in the sample U2P. However, the result of the proficiency test showed that the material was homogenous for permanganate index in this sample as well. Thus the samples could be regarded as homogenous.*

LIITE 4: Näytteiden säilyvyyden testaus

Stability of the samples

Näytteet toimitettiin 3.2.2015 ja ne olivat perillä viimeistään seuraavana päivänä. Näytteiden analysointipäivä oli 5.2.2015. Säilyvyys testattiin pH-, kloori- ja urea-näytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määrittäjäajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

Säilyvyyskriteeri / Criterion for stability: $D < 0,3 \cdot s_p$, missä

$$D = |\text{Tulos säilytyslämpötilassa } 20^\circ\text{C} - \text{tulos säilytyslämpötilassa } 4^\circ\text{C}|$$

[the result at 20 °C – the result at 4 °C]

s_p = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), *(standard deviation for proficiency assessment)*

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	3.2.	5.2. (20 °C)	5.2. (4 °C)	Pvm.	3.2.	5.2. (20 °C)	5.2. (4 °C)
U1H	7,679	7,636	7,607	U2H	6,527	6,480	6,474
D	0,029			0,005			
0,3·s _p	0,03			0,03			
D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes				D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes			

Vapaa kloori (Cl₂ free)

Näyte				Tulos, mg/l				Näyte				Tulos, mg/l			
Pvm.		3.2.		5.2. (20 °C)		5.2. (4 °C)		Pvm.		3.2.		5.2. (20 °C)		5.2. (4 °C)	
U1K		0,348		0,359		0,373		U2K		0,331		0,339		0,327	
D		0,015						0,012							
0,3·s _p		0,014						0,014							
D <0,3 · s _p ? Ei/No								D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes							

Sitoutunut kloori (Cl₂ comb)

Näyte				Tulos, µg/l				Näyte		Tulos, µg/l					
Pvm.		3.2.		5.2. (20 °C)		5.2. (4 °C)		Pvm.		3.2.		5.2. (20 °C)		5.2. (4 °C)	
U1K		0,747		0,767		0,733		U2K		0,682		0,682		0,699	
D		0,035						0,017							
0,3·s _p		0,031						0,026							
D < 0,3 · s _p ? Ei/No								D < 0,3 · s _p ? Kyllä/Yes							

Kokonaiskloori (Cl₂ tot)

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	3.2.	5.2. (20 °C)	5.2. (4 °C)	Pvm.	3.2.	5.2. (20 °C)	5.2. (4 °C)
U1K	1,100	1,125	1,105	U2K	1,013	1,023	1,025
D	0,02			0,002			
0,3·s _p	0,018			0,016			
D <0,3 · s _p ? Ei/No				D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes			

Urea

Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l			Näyte	Tulos, mg/l		
Pvm.	3.2.	5.2.	5.2.	Pvm.	3.2.	5.2.	5.2.	Pvm.	3.2.	5.2.	5.2.
A1U	0,314	0,317	0,306	U2U	0,667	0,656	0,660	U3U	0,878	0,883	0,910
D	0,011			0,004			0,027				
0,3·s _p	0,005			0,010			0,014				
D <0,3 · s _p ? Ei/No			D <0,3 · s _p ? Kyllä/Yes			D <0,3 · s _p ? Ei/No					

Johtopäätös: Säilyvyystestauksen mukaan näytteen voidaan katsoa säilyviksi. Tapauksissa, joissa säilyvyyskriteeri ei ole täyttynyt, tulosten ero on pienempi kuin analyttinen virhe ja näytteet voidaan katsoa säilyviksi.

Conclusion: *The samples could be regarded as sufficiently stable. On the cases, where the criterion was not fulfilled the deviation was lower than the analytical error, thus the samples could be regarded stable.*

LIITE 5: Palaute pätevyyskokeesta

Feedback from the proficiency test

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

Feedback from the participants

Osallistuja	Kommentit teknisestä toteutuksesta	Profftest SYKE:n vastine
8	Kloorin lisäyspullot olivat löysästi kiinni.	Näytteitä pullotettaessa pyrimme kiinnittämään asiaan jatkossa huomiota.

Osallistuja	Kommentit tuloksista	Profftest SYKE:n vastine
6	Osallistuja raportoi uima-allasvesinäytteiden (U2U, U3U) tulokset ristiin.	Järjestäjä korjasi tulokset lopulliseen käsittelyyn, koska ne vaikuttivat arvioidun menetelmien välisen eron arviointiin. Tulosten korjaamisella ei ollut vaikutusta asiakkaiden pätevyyden arviointiin, koska arviointi ei tehty urean uima-allasvesinäytteille.
19	Osallistuja raportoi nitraattitulokset nitraattityyppinä.	Osallistuja voi halutessaan laskea oikeilla tuloksilla uudet z-arvot. Ohje tähän löytyy Profftest asiakasohjeesta [5].

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

Osallistuja Participant	Kommentti Comments
5, 9	Osallistuja ei ilmoittanut lämpötilakontrollin lämpötilaa. Jotta kuljetusolosuhteet saadaan selvitettyä, järjestäjä toivoo asiakkaiden mittaavan kontrollinäytteen lämpötilan.
10	Osallistuja oli mitannut lämpötilakontrollin lämpötilan tunnin huoneessa seisottamisen jälkeen (18 °C). Näytteiden lämpötila pitää mitata heti paketin avaamisen jälkeen.
1, 5, 9, 10	Osallistujat eivät raportoineet vaadittuja rinnakkaistuloksia sameuden määrittämiselle. Järjestäjän antamia ohjeita tulee noudattaa.
5, 9, 11	Kokonaiskloorin, Cl ₂ total, rinnakkaisnäytteiden tulokset poikkesivat huomattavasti toisistaan. Järjestäjä suosittelee arvioimaan uudelleen rinnakkaismäärittämiselle sallitun poikkeaman.
14	Sameuden osalta rinnakkaisnäytteiden tulokset poikkesivat huomattavasti toisistaan. Järjestäjä suosittelee arvioimaan uudelleen rinnakkaismäärittämiselle sallitun poikkeaman.
Kaikki	Osallistujien toivotaan raportoivan enemmän entsyymäattisen määritysmenetelmän ureatuloksia menetelmävertailun kattavuuden parantamiseksi, koska Koroleffin menetelmällä on todettavissa merkittävä negatiivinen systemaattinen virhe uima-allasvesinäytteillä.

LIITE 6: Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Analyte	Sample	Unit	Assigned value	U_{pt}	$U_{pt}, \%$	Evaluation method of assigned value	U_{pt}/s_p
Cl ₂ _comb	U1K	mg/l	0,68	0,03	4,5	Robust mean	0,2
	U2K	mg/l	0,57	0,05	8,8	Robust mean	0,3
Cl ₂ _free	U1K	mg/l	0,48	0,03	6,5	Robust mean	0,3
	U2K	mg/l	0,47	0,06	12,0	Robust mean	0,6
Cl ₂ _total	U1K	mg/l	1,17	0,02	1,5	Robust mean	0,2
	U2K	mg/l	1,07	0,02	2,0	Robust mean	0,2
KMnO ₄	U1P	mg/l	17,5	0,5	2,7	Robust mean	0,2
	U2P	mg/l	10,9	0,4	3,7	Robust mean	0,3
NO ₃	U1N	mg/l	28,8	0,5	1,7	Robust mean	0,2
	U2N	mg/l	50,5	1,0	1,9	Robust mean	0,2
pH	U1H		7,60	0,05	0,7	Robust mean	0,3
	U2H		6,48	0,04	0,6	Robust mean	0,2
Turbidity	U1S	FNU	0,43	0,05	11,0	Robust mean	0,4
	U2S	FNU	0,59	0,06	10,0	Robust mean	0,3
Urea	A1U	mg/l	0,30	0,00	0,7	Calculated value	0,1
	U2U	mg/l	0,64	0,02	3,2	Calculated value	
	U3U	mg/l	0,94	0,02	2,2	Calculated value	

U_{pt} = Vertailuarvon laajennettu epävarmuus, *Expanded uncertainty of the assigned value*

Vertailuarvon luotettavuutta on arvioitu suhdeluvulla u_{pt}/s_p , jossa:

s_p = arvioinnissa käytetty tavoitehajonta

u_{pt} = vertailuarvon standardiepävarmuus

Jos $u_{pt}/s_p \leq 0.3$, vertailuarvo on luotettava ja z-arvot hyväksyttäviä.

Criterion for reliability of the assigned value $u_{pt}/s_p \leq 0.3$, where

s_p = target value of the standard deviation for proficiency assessment

u_{pt} = standard uncertainty of the assigned value

If $u_{pt}/s_p \leq 0.3$ the assigned value is reliable and the z scores are qualified.

LIITE 7: Tulostaulukoissa esiintyviä käsitteitä

Terms in the results table

Osallistujakohtaiset tulokset

Analyte	Analyyyti (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z score	z-arvo $z = (x_i - X)/s_p$, missä x_i = Yksittäisen osallistujien tulos X = Vertailuarvo s_p = Arvioinnissa käytetty hajonta
Assigned value	Vertailuarvo
$2 \times s_p$ %	Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta 95 %:n luottamusvälillä
Lab's result	Osallistujan raportoitu tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta, %
n (stat)	Tilastokäsittelyssä mukana olleiden tulosten lukumäärä

Yhteenveto z-arvoista

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \cdot s_p$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 \cdot s_p$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \cdot s_p$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 \cdot s_p$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen: Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

x^* = tulosten x_i mediaani ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 \cdot \text{mediaani erotuksista } |x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Keskiarvo x^* lasketaan uudelleen muokaten tuloksia, joiden poikkeama robustista keskiarvosta on suurempi kuin arvo $\varphi = 1,5 \cdot s^*$. Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{jos } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{jos } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases} \quad (\varphi = 1,5 \cdot s^*)$$

Uusi robusti keskiarvo ja -keskihajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu [2].

Terms in the results table

Results of each participant

Analyte	The tested parameter
Sample	The code of the sample
z score	Calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$, where x_i = the result of the individual participant X = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_p = the target value of the standard deviation for proficiency assessment
Assigned value	The reference value
2 × s_p %	The target value of total standard deviation for proficiency assessment (s _p) at the 95 % confidence level
Lab's result	The result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md	Median
Mean	Mean
SD	Standard deviation
SD%	Standard deviation, %
n (stat)	Number of results in statistical processing

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 \cdot s_p$ from the assigned value

q – questionable ($-3 < z < -2$), negative error, the result deviates more than $2 \cdot s_p$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 \cdot s_p$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 \cdot s_p$ from the assigned value

Robust analysis

The items of data are sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$$x^* = \text{median of } x_i \ (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$s^* = 1,483 \cdot \text{median of } |x_i - x^*| \ (i = 1, 2, \dots, p)$$

The mean x^* and s^* are updated as follows:

Calculate $\varphi = 1,5 \cdot s^*$. A new value is then calculated for each result x_i ($i = 1, 2 \dots p$):

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{if } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{if } x_i > x^* + \varphi, \\ x_i & \text{otherwise} \end{cases}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:










$$x^* = \sum x_i^* / p$$

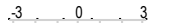

















$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$














The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences [2].

LIITE 8: Osallistujakohtaiset tulokset

Results of each participant

Participant 1												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,457	17,5	15	18,1	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,489	10,9	15	11,3	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,139	28,8	10	28,6	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		0,050	50,5	8	50,6	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,101	7,60	2,6	7,61	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,100	6,48	3,1	6,47	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		1,163	0,43	30	0,51	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		1,469	0,59	30	0,72	0,58	0,59	0,1	16,9	19

Participant 2												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,534	0,68	30	0,73	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		0,959	0,57	30	0,65	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-1,302	0,48	20	0,42	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-1,340	0,47	20	0,41	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,308	1,17	10	1,15	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,206	1,07	10	1,06	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,815	17,5	15	18,6	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		1,627	10,9	15	12,2	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,590	28,8	10	28,0	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-0,421	50,5	8	49,7	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,304	7,60	2,6	7,63	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,299	6,48	3,1	6,45	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-0,364	0,43	30	0,41	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		2,147	0,59	30	0,78	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		0,200	0,30	10	0,30	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,27	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,37	0,44	0,53	0,2	43,0	18

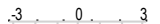















Participant 3												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,240	0,68	30	0,70	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-0,333	0,57	30	0,54	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,625	0,48	20	0,51	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		2,106	0,47	20	0,57	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,761	1,17	10	1,21	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		0,757	1,07	10	1,11	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,411	17,5	15	17,0	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,159	10,9	15	10,8	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,051	28,8	10	28,9	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-0,345	50,5	8	49,8	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,202	7,60	2,6	7,62	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,199	6,48	3,1	6,50	6,46	6,47	0,1	1,0	23

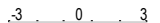















Participant 3												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Turbidity	FNU	U1S		-0,953	0,43	30	0,37	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,367	0,59	30	0,56	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		-0,500	0,30	10	0,29	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,20	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,29	0,44	0,53	0,2	43,0	18

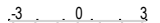










Participant 4												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,533	17,5	15	18,2	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,612	10,9	15	11,4	10,9	11,0	0,7	6,6	21
pH		U1H		-1,822	7,60	2,6	7,42	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,697	6,48	3,1	6,41	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-0,667	0,43	30	0,39	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,085	0,59	30	0,58	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,000	0,30	10	0,32	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,38	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,55	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 5												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,196	0,68	30	0,66	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-0,351	0,57	30	0,54	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		1,146	0,48	20	0,54	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		0,638	0,47	20	0,50	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,427	1,17	10	1,20	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,561	1,07	10	1,04	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		-1,067	17,5	15	16,1	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,979	10,9	15	10,1	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,208	28,8	10	28,5	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-0,941	50,5	8	48,6	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		-1,012	7,60	2,6	7,50	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		2,190	6,48	3,1	6,70	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-0,465	0,43	30	0,40	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-1,107	0,59	30	0,49	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,667	0,30	10	0,33	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,44	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,62	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 6												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		-1,219	17,5	15	15,9	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,489	10,9	15	10,5	10,9	11,0	0,7	6,6	21
Turbidity	FNU	U1S		1,395	0,43	30	0,52	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		0,791	0,59	30	0,66	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U			0,30	10	<0,5	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,68	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,95	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 7												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,441	0,68	30	0,64	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		0,222	0,57	30	0,59	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,698	0,48	20	0,51	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-0,043	0,47	20	0,47	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,342	1,17	10	1,15	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,187	1,07	10	1,06	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,000	17,5	15	17,5	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,367	10,9	15	10,6	10,9	11,0	0,7	6,6	21
pH		U1H		0,101	7,60	2,6	7,61	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,896	6,48	3,1	6,39	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-1,605	0,43	30	0,33	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		0,407	0,59	30	0,63	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,267	0,30	10	0,32	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,35	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,49	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 8												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,211	0,68	30	0,66	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-0,257	0,57	30	0,55	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,573	0,48	20	0,51	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		1,340	0,47	20	0,53	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,068	1,17	10	1,17	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		0,168	1,07	10	1,08	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		1,371	17,5	15	19,3	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		1,957	10,9	15	12,5	10,9	11,0	0,7	6,6	21
pH		U1H		0,810	7,60	2,6	7,68	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,299	6,48	3,1	6,51	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-1,372	0,43	30	0,34	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-2,147	0,59	30	0,40	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,400	0,30	10	0,32	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,29	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,43	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 9												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,373	0,68	30	0,72	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		0,363	0,57	30	0,60	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,479	0,48	20	0,46	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-1,404	0,47	20	0,40	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,085	1,17	10	1,18	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-1,215	1,07	10	1,01	1,06	1,06	0,0	2,8	18
pH		U1H		-0,911	7,60	2,6	7,51	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,398	6,48	3,1	6,44	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		0,101	0,43	30	0,44	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,429	0,59	30	0,55	0,58	0,59	0,1	16,9	19

Participant 10												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		-9,775	17,5	15	4,7	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-9,358	10,9	15	3,3	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,972	28,8	10	27,4	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-1,238	50,5	8	48,0	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		1,113	7,60	2,6	7,71	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		2,688	6,48	3,1	6,75	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-0,775	0,43	30	0,38	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-1,695	0,59	30	0,44	0,58	0,59	0,1	16,9	19

Participant 11												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,343	0,68	30	0,65	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-0,292	0,57	30	0,55	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		1,458	0,48	20	0,55	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		0,745	0,47	20	0,51	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,427	1,17	10	1,20	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,374	1,07	10	1,05	1,06	1,06	0,0	2,8	18
pH		U1H		-1,619	7,60	2,6	7,44	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,896	6,48	3,1	6,39	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-1,860	0,43	30	0,31	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-1,243	0,59	30	0,48	0,58	0,59	0,1	16,9	19

Participant 12												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,083	0,68	30	0,67	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-1,076	0,57	30	0,48	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,552	0,48	20	0,45	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		2,809	0,47	20	0,60	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,769	1,17	10	1,13	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		0,187	1,07	10	1,08	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,381	17,5	15	17,0	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,000	10,9	15	10,9	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,278	28,8	10	28,4	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		0,050	50,5	8	50,6	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,304	7,60	2,6	7,63	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,199	6,48	3,1	6,46	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		0,721	0,43	30	0,48	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		0,503	0,59	30	0,63	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		0,333	0,30	10	0,31	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U		0,64			0,28	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U		0,94			0,40	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 13												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		1,000	0,68	30	0,78	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		1,567	0,57	30	0,70	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-2,552	0,48	20	0,36	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-2,691	0,47	20	0,34	0,49	0,47	0,1	16,5	16

Participant 13												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,598	1,17	10	1,14	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,439	1,07	10	1,05	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,000	17,5	15	17,5	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,489	10,9	15	10,5	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,069	28,8	10	28,7	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-0,099	50,5	8	50,3	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		-0,607	7,60	2,6	7,54	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,299	6,48	3,1	6,45	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-1,318	0,43	30	0,35	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		0,282	0,59	30	0,62	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		0,667	0,30	10	0,31	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,66	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,91	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 14												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,735	0,68	30	0,76	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		0,468	0,57	30	0,61	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		1,250	0,48	20	0,54	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		1,702	0,47	20	0,55	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		2,137	1,17	10	1,30	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		1,682	1,07	10	1,16	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,229	17,5	15	17,2	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-1,101	10,9	15	10,0	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,625	28,8	10	29,7	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		0,891	50,5	8	52,3	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,000	7,60	2,6	7,60	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,498	6,48	3,1	6,53	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		1,047	0,43	30	0,50	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		0,706	0,59	30	0,65	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		-2,667	0,30	10	0,26	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,13	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,27	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 15												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,533	17,5	15	18,2	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,612	10,9	15	11,4	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,208	28,8	10	29,1	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		0,396	50,5	8	51,3	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		-1,822	7,60	2,6	7,42	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,697	6,48	3,1	6,41	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-0,667	0,43	30	0,39	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,085	0,59	30	0,58	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,000	0,30	10	0,32	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,38	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,55	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 16												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,368	0,68	30	0,64	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		0,374	0,57	30	0,60	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,677	0,48	20	0,51	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-0,574	0,47	20	0,44	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,256	1,17	10	1,16	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,467	1,07	10	1,05	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,686	17,5	15	18,4	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,000	10,9	15	10,9	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,000	28,8	10	28,8	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		0,000	50,5	8	50,5	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,202	7,60	2,6	7,62	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,597	6,48	3,1	6,54	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		1,163	0,43	30	0,51	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		1,350	0,59	30	0,71	0,58	0,59	0,1	16,9	19

Participant 17												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		1,111	1,17	10	1,24	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		1,215	1,07	10	1,14	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,457	17,5	15	18,1	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,122	10,9	15	11,0	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		0,069	28,8	10	28,9	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		0,594	50,5	8	51,7	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,304	7,60	2,6	7,63	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,299	6,48	3,1	6,51	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		0,310	0,43	30	0,45	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,508	0,59	30	0,55	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,000	0,30	10	0,32	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,29	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,43	0,44	0,53	0,2	43,0	18

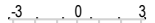

















Participant 18												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,044	0,68	30	0,68	0,68	0,69	0,0	6,0	18
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,146	0,48	20	0,47	0,48	0,48	0,1	11,1	17
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,368	1,17	10	1,15	1,16	1,16	0,0	2,0	19
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,152	17,5	15	17,3	17,5	17,5	0,9	4,8	22
NO ₃	mg/l	U1N		0,278	28,8	10	29,2	28,8	28,8	0,6	2,2	17
pH		U1H		0,709	7,60	2,6	7,67	7,62	7,59	0,1	1,2	24
Turbidity	FNU	U1S		-1,240	0,43	30	0,35	0,42	0,43	0,1	18,6	22
Urea	mg/l	A1U		-4,367	0,30	10	0,23	0,31	0,31	0,0	5,2	16

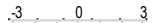

















Participant 19												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-0,049	0,68	30	0,68	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-0,409	0,57	30	0,54	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,104	0,48	20	0,49	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		0,957	0,47	20	0,52	0,49	0,47	0,1	16,5	16

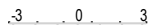






Participant 19												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,171	1,17	10	1,16	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,374	1,07	10	1,05	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,457	17,5	15	16,9	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,856	10,9	15	10,2	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-15,431	28,8	10	6,6	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-19,059	50,5	8	12,0	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,810	7,60	2,6	7,68	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		1,493	6,48	3,1	6,63	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		1,054	0,43	30	0,50	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,441	0,59	30	0,55	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		-0,867	0,30	10	0,29	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,26	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,37	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 20												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,054	0,68	30	0,69	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		0,053	0,57	30	0,57	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,271	0,48	20	0,47	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		0,330	0,47	20	0,49	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,256	1,17	10	1,16	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-0,187	1,07	10	1,06	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,381	17,5	15	18,0	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		0,612	10,9	15	11,4	10,9	11,0	0,7	6,6	21
pH		U1H		-1,316	7,60	2,6	7,47	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-1,195	6,48	3,1	6,36	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		0,589	0,43	30	0,47	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		0,949	0,59	30	0,67	0,58	0,59	0,1	16,9	19

Participant 21												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2's _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-3,137	0,68	30	0,36	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-2,807	0,57	30	0,33	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		6,458	0,48	20	0,79	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		5,745	0,47	20	0,74	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,342	1,17	10	1,15	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		0,000	1,07	10	1,07	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,457	17,5	15	16,9	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-0,245	10,9	15	10,7	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		3,194	28,8	10	33,4	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		1,139	50,5	8	52,8	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		-0,101	7,60	2,6	7,59	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,000	6,48	3,1	6,48	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		0,798	0,43	30	0,48	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,554	0,59	30	0,54	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		-0,600	0,30	10	0,29	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,24	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,34	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 22												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,304	0,68	30	0,71	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		2,731	0,57	30	0,80	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		0,021	0,48	20	0,48	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-1,553	0,47	20	0,40	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		0,427	1,17	10	1,20	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		2,430	1,07	10	1,20	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,762	17,5	15	18,5	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		1,835	10,9	15	12,4	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-0,347	28,8	10	28,3	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-0,149	50,5	8	50,2	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		1,518	7,60	2,6	7,75	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		0,697	6,48	3,1	6,55	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		2,574	0,43	30	0,60	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		1,842	0,59	30	0,75	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		-1,233	0,30	10	0,28	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,19	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,32	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 23												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		0,191	0,68	30	0,70	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-4,082	0,57	30	0,22	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-0,406	0,48	20	0,46	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		8,383	0,47	20	0,86	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,171	1,17	10	1,16	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		0,280	1,07	10	1,09	1,06	1,06	0,0	2,8	18
KMnO ₄	mg/l	U1P		0,152	17,5	15	17,7	17,5	17,5	0,9	4,8	22
	mg/l	U2P		-4,086	10,9	15	7,6	10,9	11,0	0,7	6,6	21
NO ₃	mg/l	U1N		-2,153	28,8	10	25,7	28,8	28,8	0,6	2,2	17
	mg/l	U2N		-3,069	50,5	8	44,3	50,6	50,6	1,3	2,5	16
pH		U1H		0,607	7,60	2,6	7,66	7,62	7,59	0,1	1,2	24
		U2H		-0,498	6,48	3,1	6,43	6,46	6,47	0,1	1,0	23
Turbidity	FNU	U1S		-0,822	0,43	30	0,38	0,42	0,43	0,1	18,6	22
	FNU	U2S		-0,712	0,59	30	0,53	0,58	0,59	0,1	16,9	19
Urea	mg/l	A1U		1,333	0,30	10	0,32	0,31	0,31	0,0	5,2	16
	mg/l	U2U			0,64		0,67	0,29	0,36	0,2	46,9	18
	mg/l	U3U			0,94		0,94	0,44	0,53	0,2	43,0	18

Participant 24												
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-1,520	0,68	30	0,53	0,68	0,69	0,0	6,0	18
	mg/l	U2K		-1,637	0,57	30	0,43	0,56	0,57	0,1	11,6	17
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		-1,979	0,48	20	0,39	0,48	0,48	0,1	11,1	17
	mg/l	U2K		-2,872	0,47	20	0,34	0,49	0,47	0,1	16,5	16
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-4,444	1,17	10	0,91	1,16	1,16	0,0	2,0	19
	mg/l	U2K		-5,701	1,07	10	0,77	1,06	1,06	0,0	2,8	18

Participant 24													
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,762	17,5	15	16,5	17,5	17,5	0,9	4,8	22	
	mg/l	U2P		-0,122	10,9	15	10,8	10,9	11,0	0,7	6,6	21	
NO ₃	mg/l	U1N		0,417	28,8	10	29,4	28,8	28,8	0,6	2,2	17	
	mg/l	U2N		0,446	50,5	8	51,4	50,6	50,6	1,3	2,5	16	
pH		U1H		1,113	7,60	2,6	7,71	7,62	7,59	0,1	1,2	24	
		U2H		0,398	6,48	3,1	6,52	6,46	6,47	0,1	1,0	23	
Turbidity	FNU	U1S		1,860	0,43	30	0,55	0,42	0,43	0,1	18,6	22	
	FNU	U2S		-0,904	0,59	30	0,51	0,58	0,59	0,1	16,9	19	
Urea	mg/l	A1U		3,000	0,30	10	0,35	0,31	0,31	0,0	5,2	16	
	mg/l	U2U			0,64		0,56	0,29	0,36	0,2	46,9	18	
	mg/l	U3U			0,94		0,81	0,44	0,53	0,2	43,0	18	

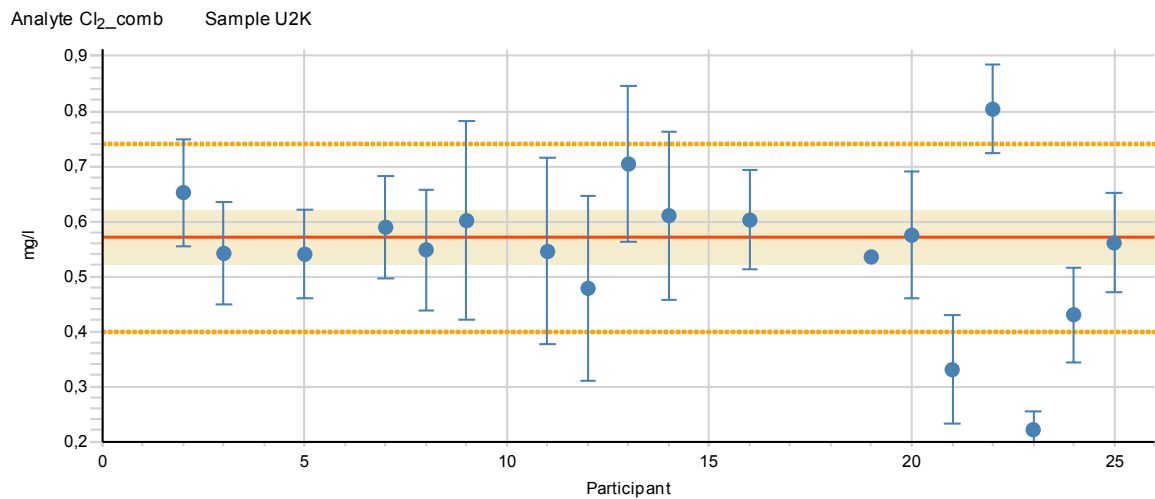
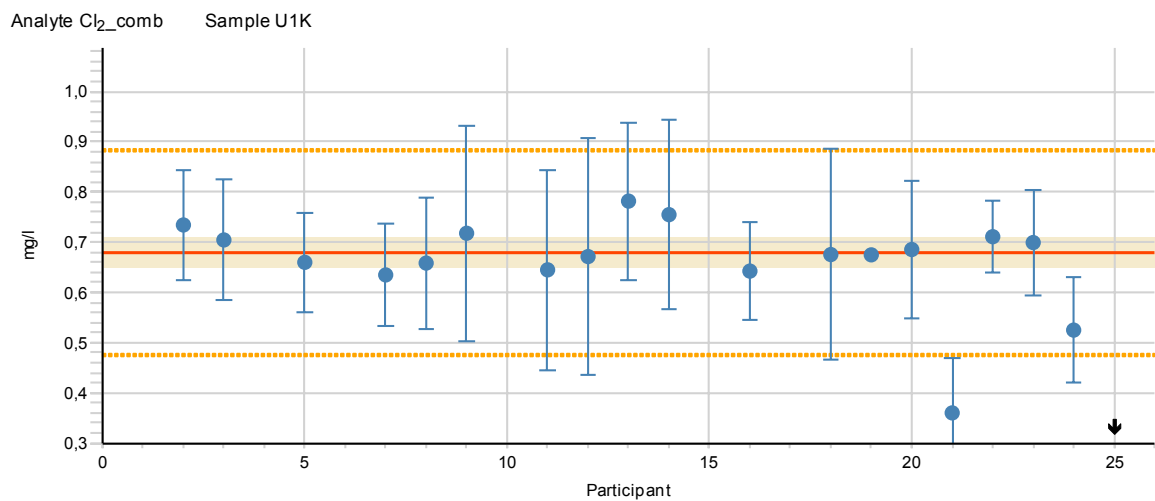
Participant 25													
Analyte	Unit	Sample		z score	Assigned value	2*s _p , %	Lab's result	Md	Mean	SD	SD%	n (stat)	
Cl ₂ _comb	mg/l	U1K		-6,574	0,68	30	0,01	0,68	0,69	0,0	6,0	18	
	mg/l	U2K		-0,111	0,57	30	0,56	0,56	0,57	0,1	11,6	17	
Cl ₂ _free	mg/l	U1K		14,000	0,48	20	1,15	0,48	0,48	0,1	11,1	17	
	mg/l	U2K		0,702	0,47	20	0,50	0,49	0,47	0,1	16,5	16	
Cl ₂ _total	mg/l	U1K		-0,145	1,17	10	1,16	1,16	1,16	0,0	2,0	19	
	mg/l	U2K		-0,121	1,07	10	1,06	1,06	1,06	0,0	2,8	18	
KMnO ₄	mg/l	U1P		-0,290	17,5	15	17,1	17,5	17,5	0,9	4,8	22	
	mg/l	U2P		-0,709	10,9	15	10,3	10,9	11,0	0,7	6,6	21	
NO ₃	mg/l	U1N		0,750	28,8	10	29,9	28,8	28,8	0,6	2,2	17	
	mg/l	U2N		0,421	50,5	8	51,4	50,6	50,6	1,3	2,5	16	
pH		U1H		-0,405	7,60	2,6	7,56	7,62	7,59	0,1	1,2	24	
		U2H		-0,498	6,48	3,1	6,43	6,46	6,47	0,1	1,0	23	
Turbidity	FNU	U1S		-1,093	0,43	30	0,36	0,42	0,43	0,1	18,6	22	
	FNU	U2S		-1,672	0,59	30	0,44	0,58	0,59	0,1	16,9	19	
Urea	mg/l	A1U		0,867	0,30	10	0,31	0,31	0,31	0,0	5,2	16	
	mg/l	U2U			0,64		0,30	0,29	0,36	0,2	46,9	18	
	mg/l	U3U			0,94		0,45	0,44	0,53	0,2	43,0	18	

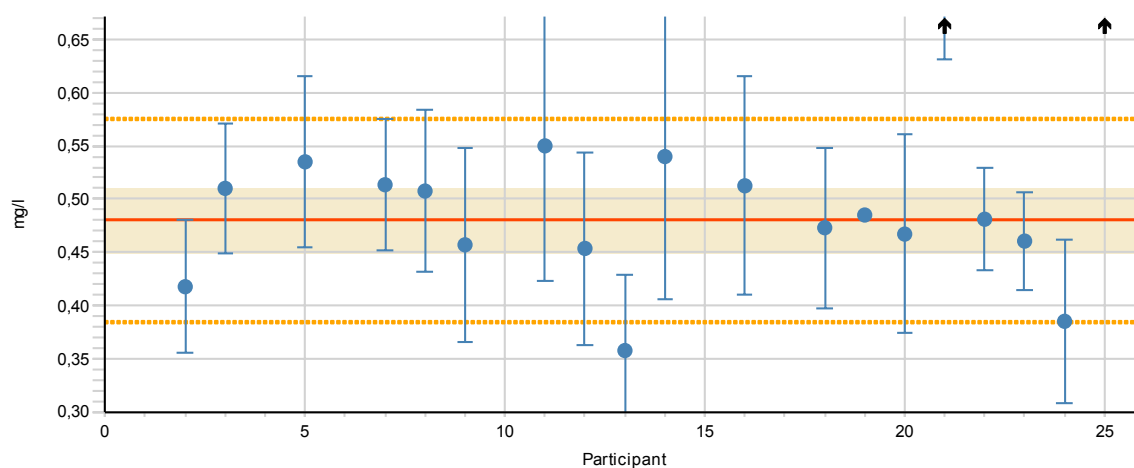
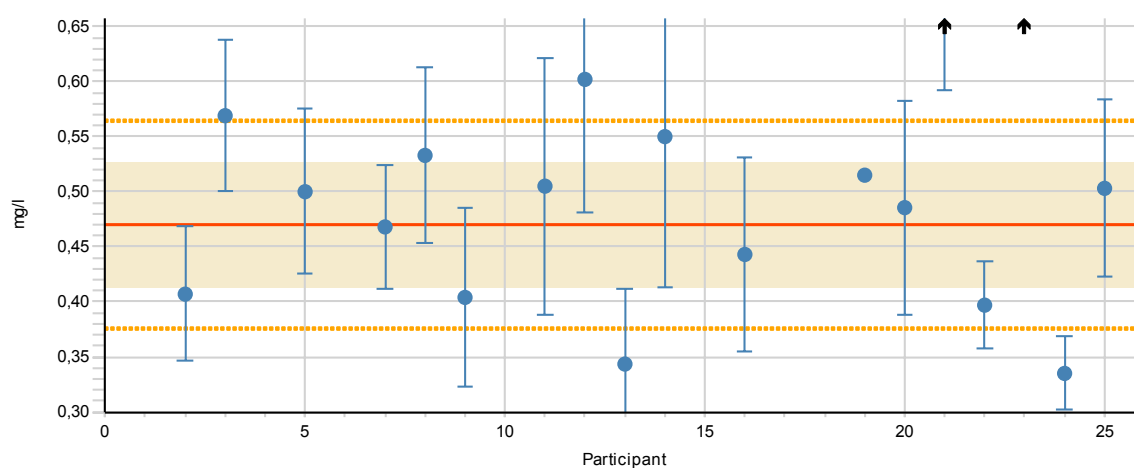
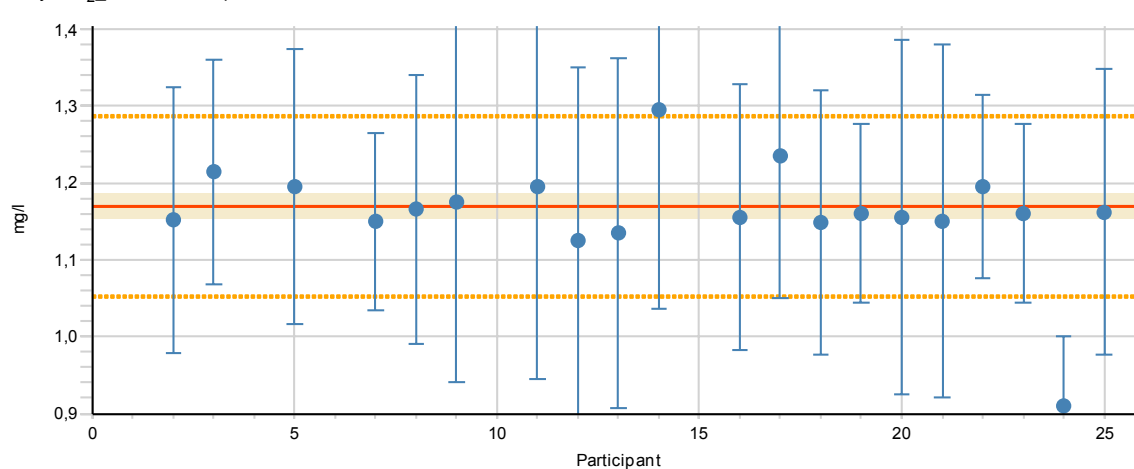
LIITE 9: Osallistujien tulokset ja niiden mittausepävarmuudet

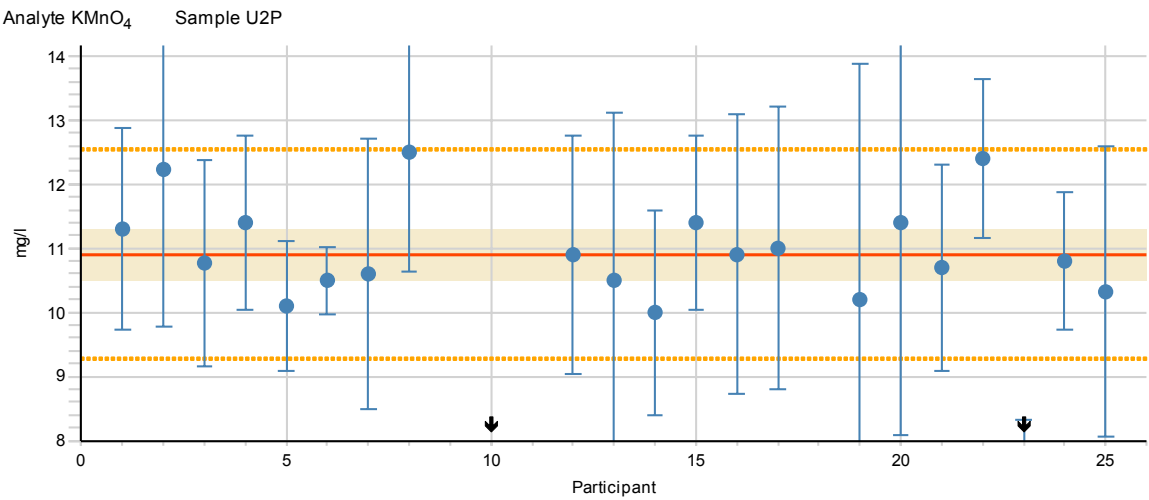
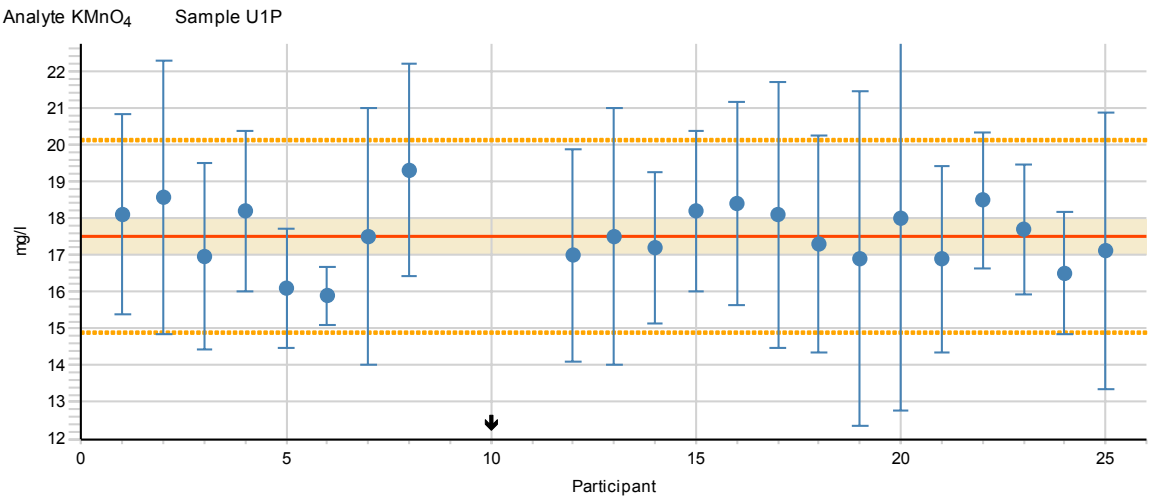
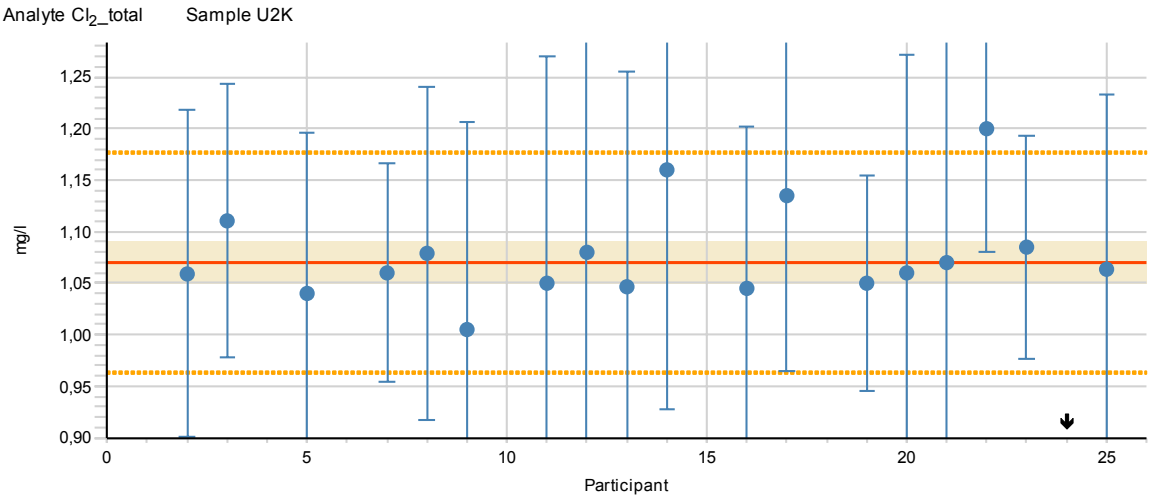
Results and their uncertainty estimates

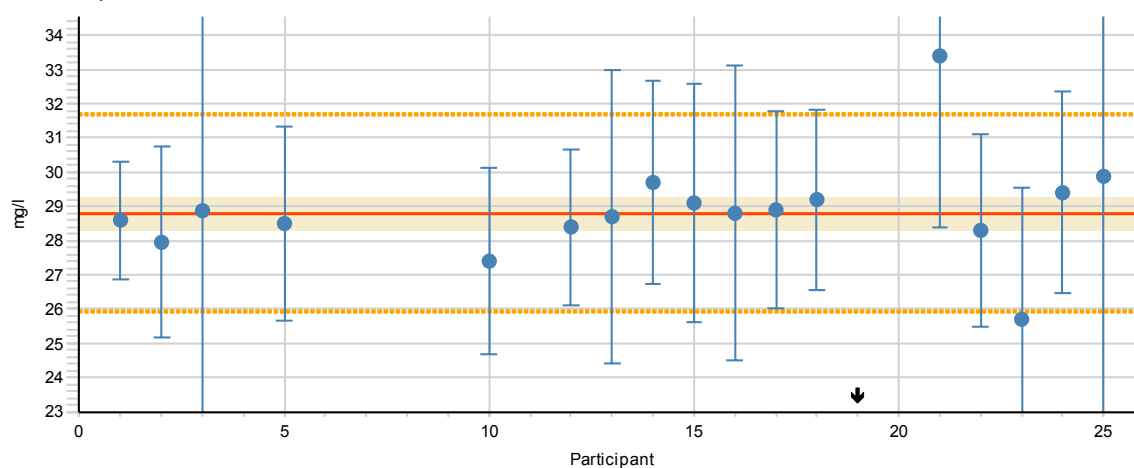
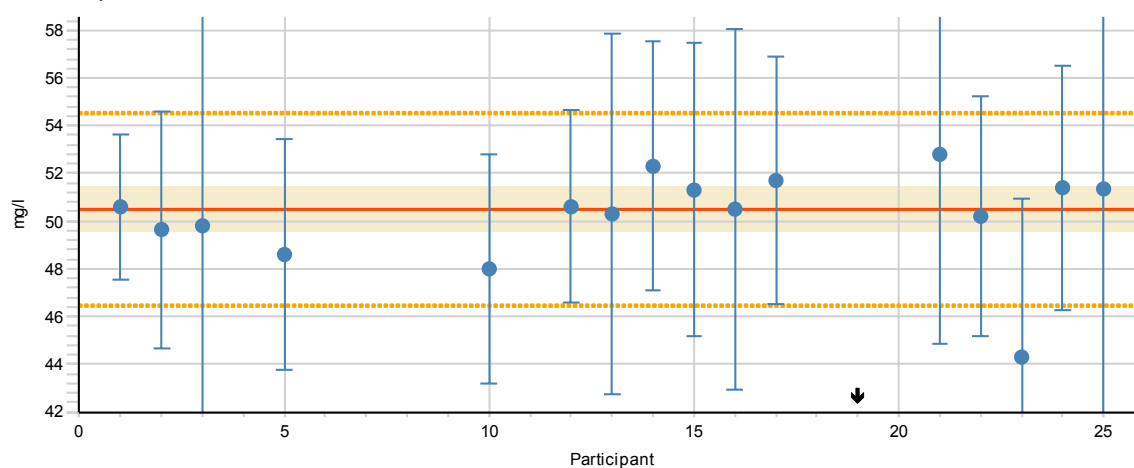
Kuvissa / In figures:

- Katkoviivat kuvaavat arvioinnissa käytettyä tavoitehajontaa, punainen kiinteä viiva kuvaa vertailuarvoa, varjostettu alue vertailuarvon kokonaisepävarmuutta sekä nuoli tuloksia, jotka ovat kuvaajan rajauksen ulkopuolella.
- The dashed lines describe the standard deviation for the proficiency assessment, red solid line shows the assigned value, shaded area describes the expanded measurement uncertainty of the assigned value, and arrow describes the value outside the scale.

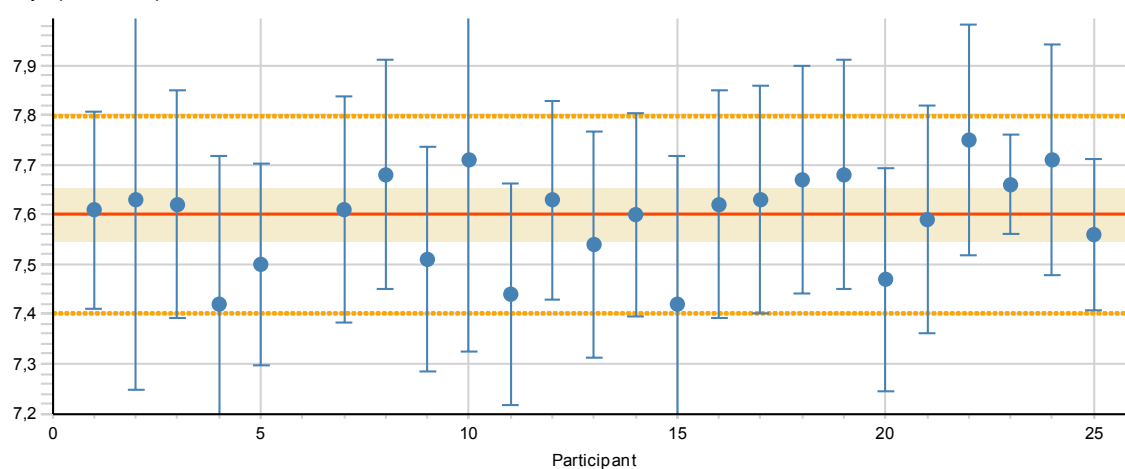


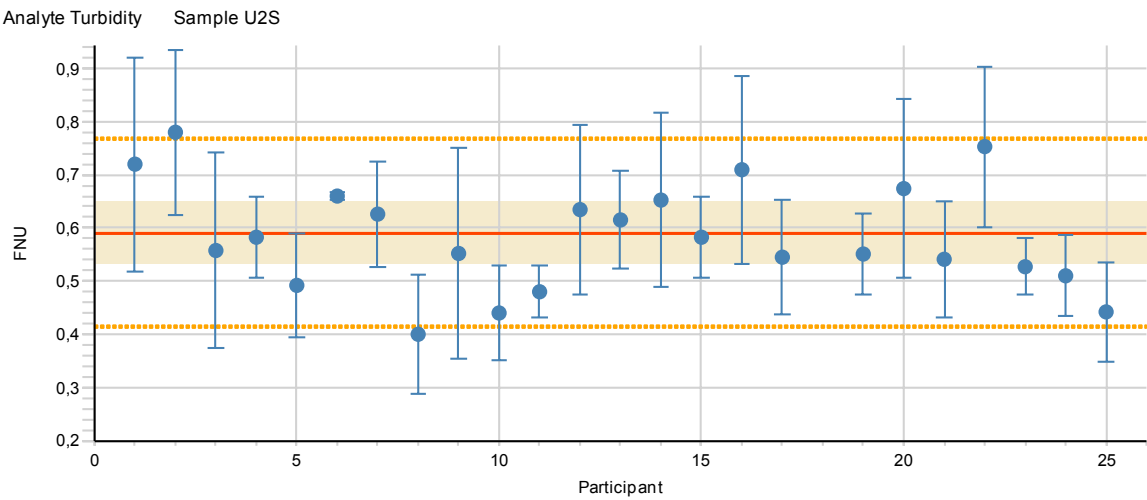
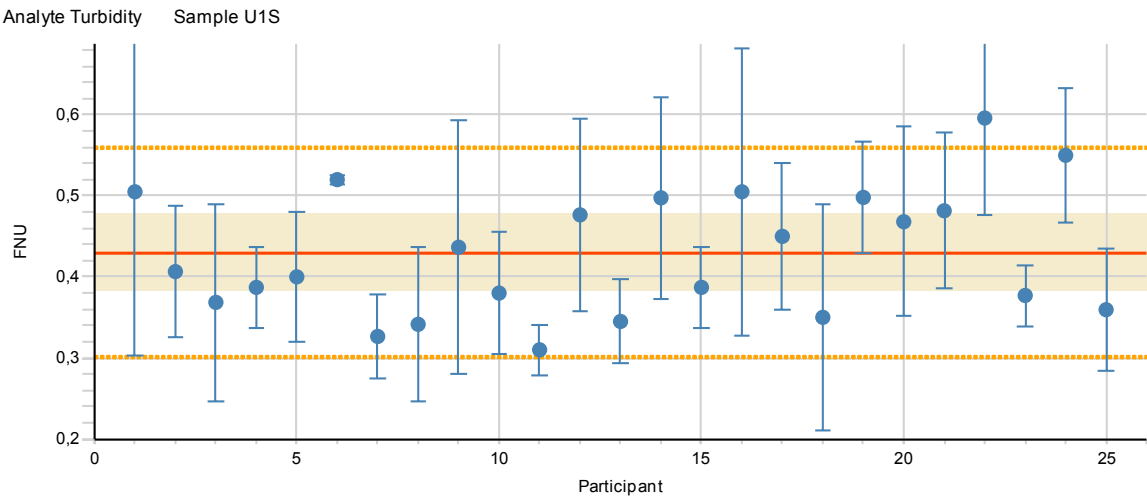
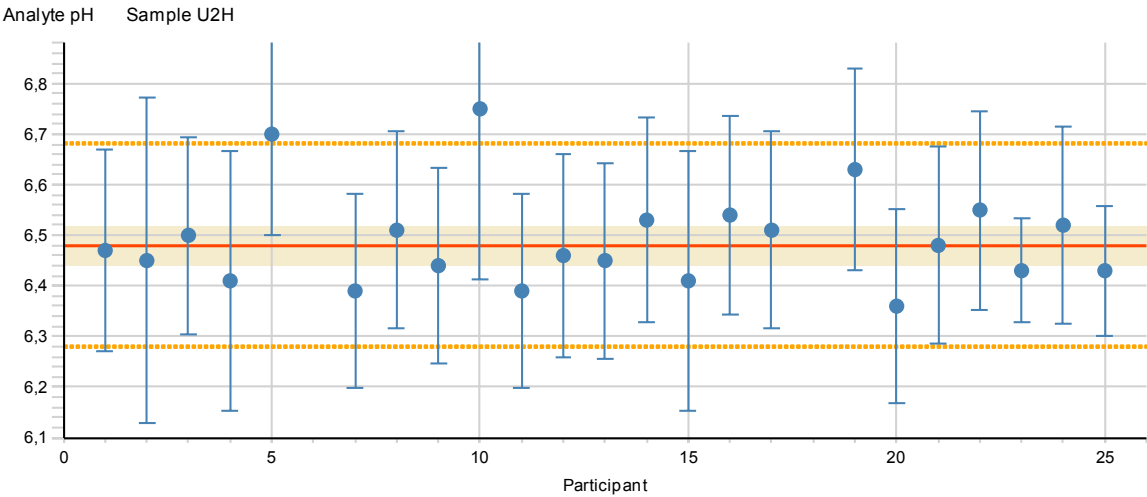
Analyte Cl₂_free Sample U1K

Analyte Cl₂_free Sample U2K

Analyte Cl₂_total Sample U1K




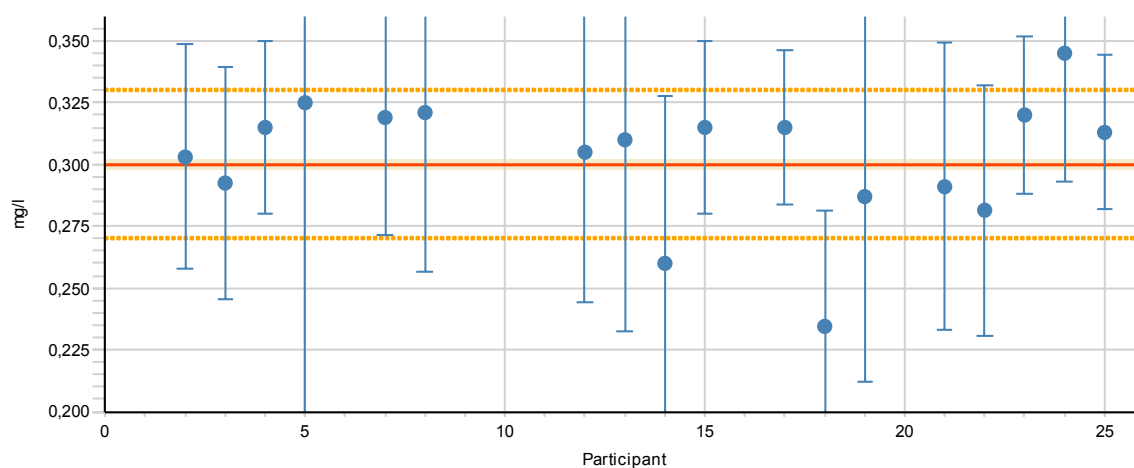
Analyte NO₃ Sample U1N

Analyte NO₃ Sample U2N


Analyte pH Sample U1H

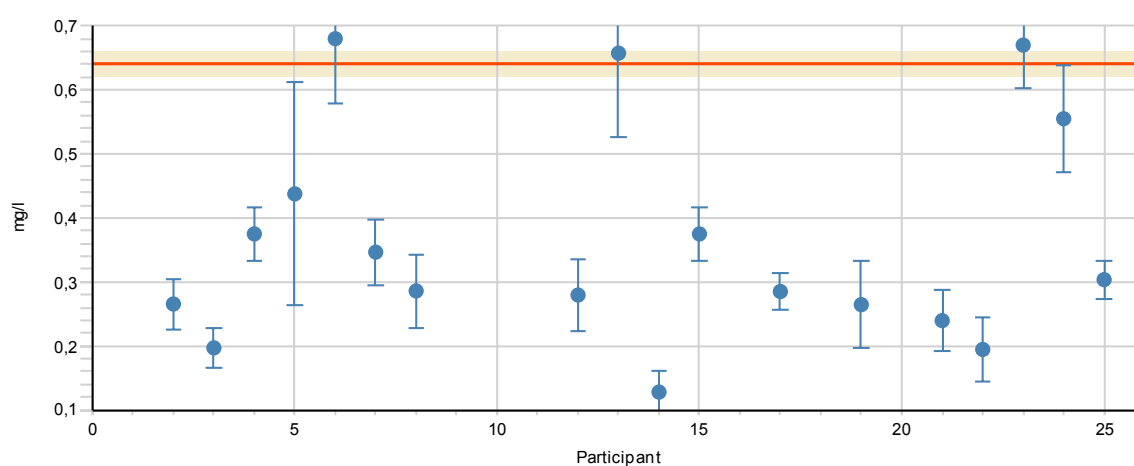




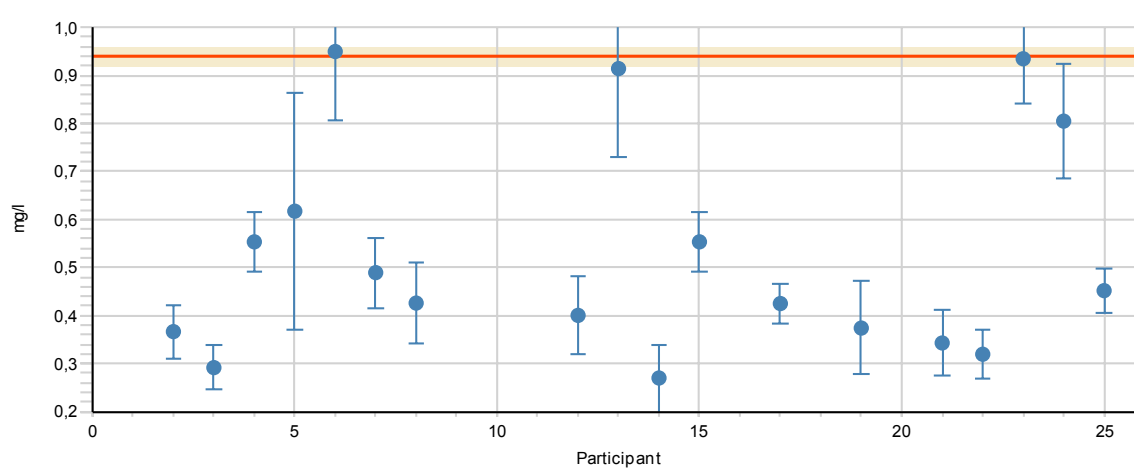
Analyte Urea Sample A1U



Analyte Urea Sample U2U



Analyte Urea Sample U3U



LIITE 10: Yhteenveto z-arvoista

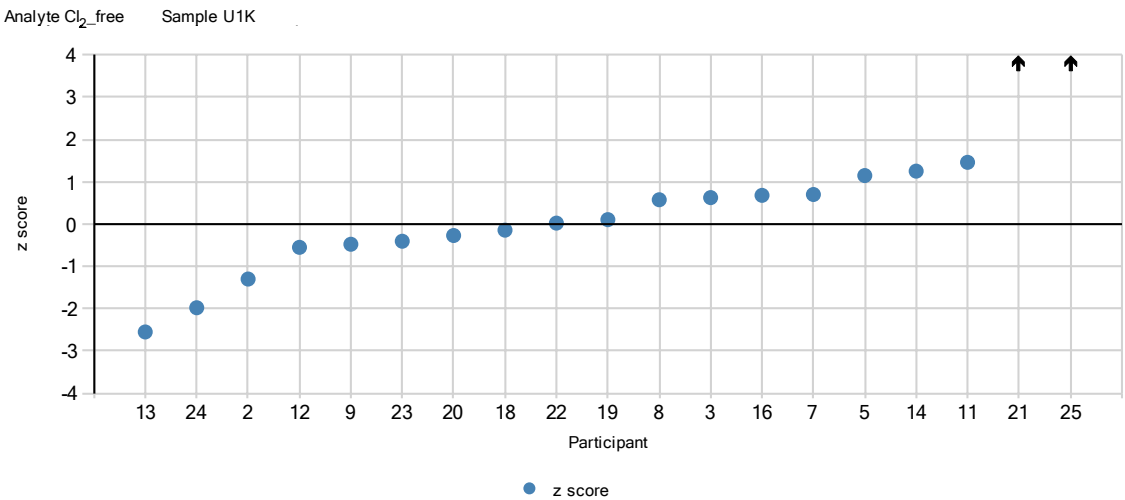
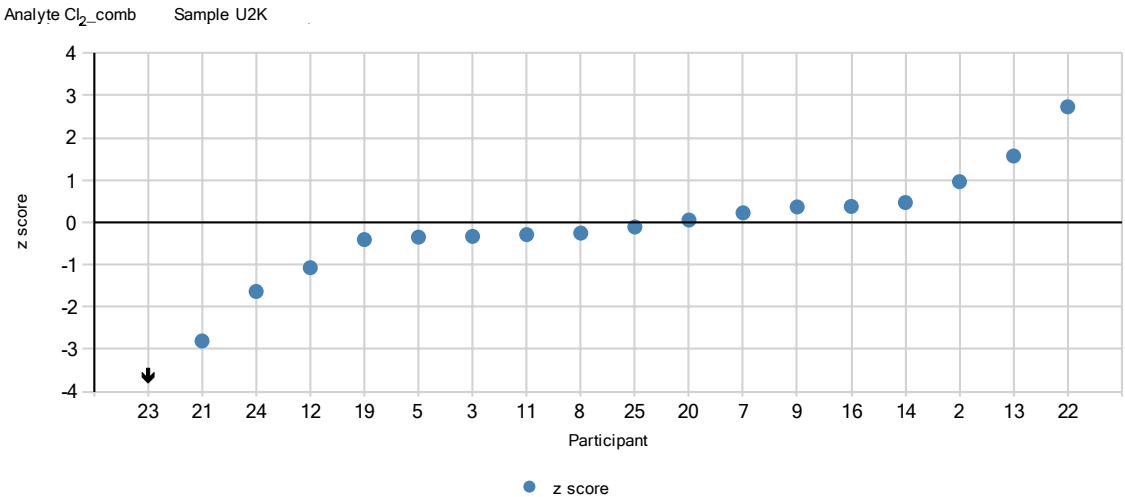
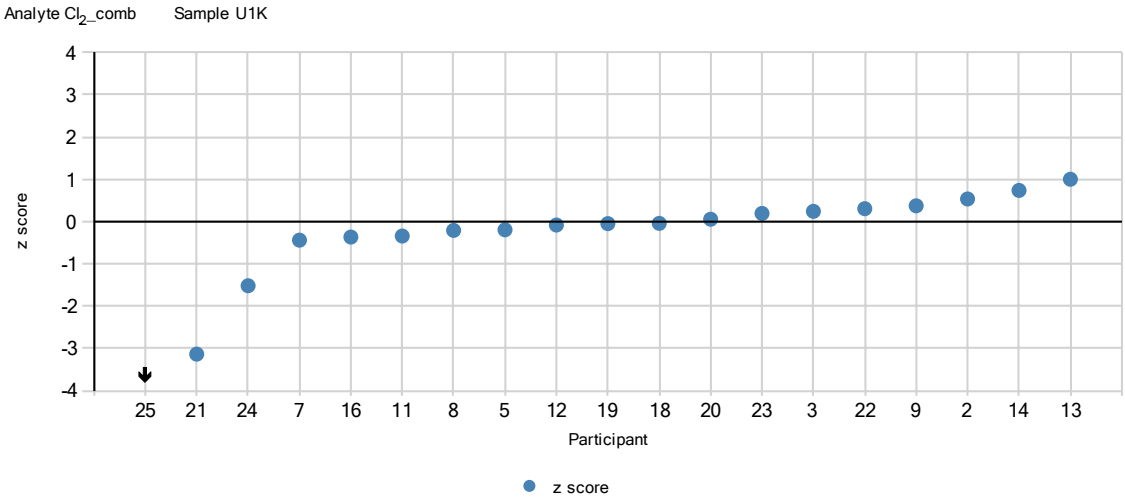
Summary of the z scores

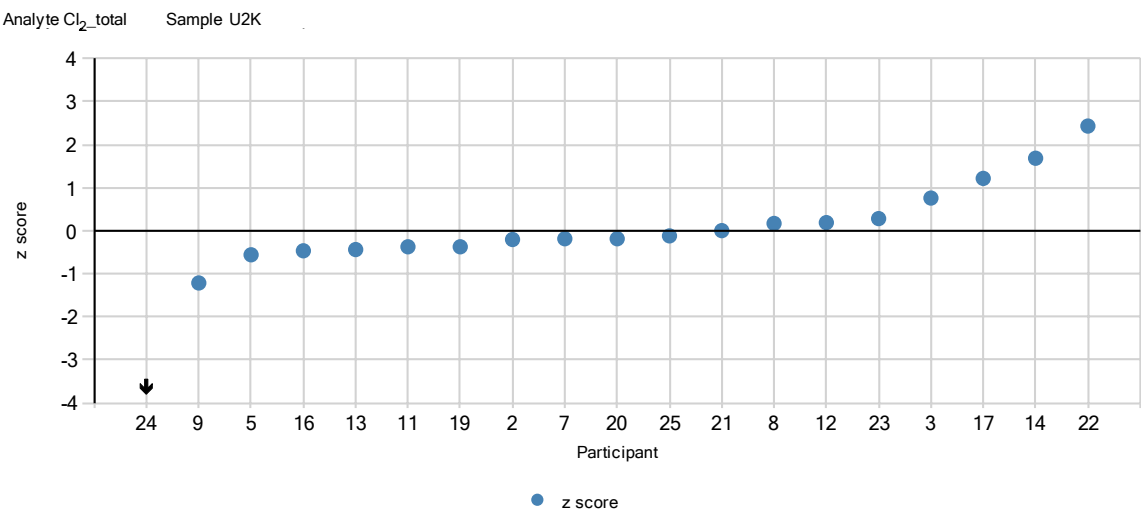
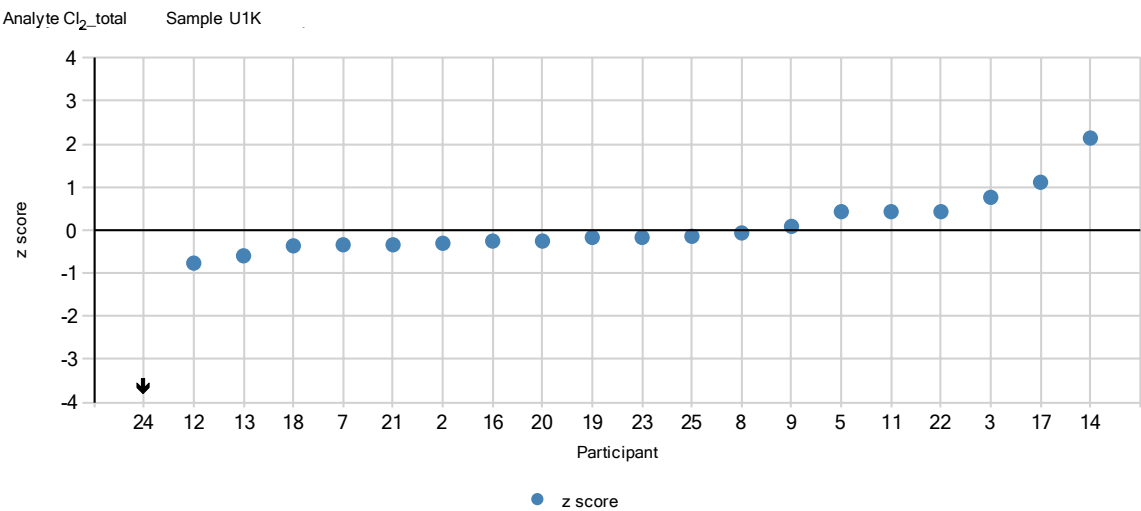
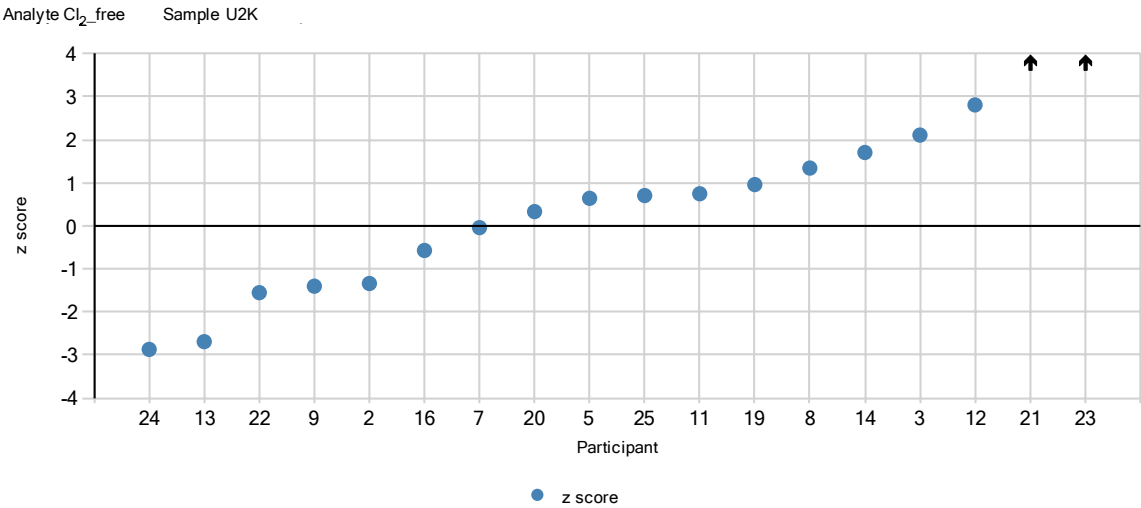
Analyte	Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	%
Cl ₂ _comb	U1K	.	S	S	.	S	.	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	.	S	S	S	u	S	S	89,5
	U2K	.	S	S	.	S	.	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	.	.	S	S	q	Q	u	83,3
Cl ₂ _free	U1K	.	S	S	.	S	.	S	S	S	.	S	S	q	S	.	S	.	S	S	S	U	S	S	84,2
	U2K	.	S	Q	.	S	.	S	S	S	.	S	Q	q	S	.	S	.	.	S	S	U	S	U	66,7
Cl ₂ _total	U1K	.	S	S	.	S	.	S	S	S	.	S	S	S	Q	.	S	S	S	S	S	S	S	S	90,0
	U2K	.	S	S	.	S	.	S	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	Q	S	89,5
KMnO ₄	U1P	S	S	S	S	S	S	S	S	.	u	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	95,7
	U2P	S	S	S	S	S	S	S	S	.	u	.	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	u	90,9
NO ₃	U1N	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	u	.	U	S	q	83,3
	U2N	S	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	.	u	.	S	S	u	88,2
pH	U1H	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	100
	U2H	S	S	S	S	Q	.	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	91,3
Turbidity	U1S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	Q	S	96,0
	U2S	S	Q	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	91,7
Urea	A1U	.	S	S	S	S	.	S	S	.	.	.	S	S	q	S	.	S	u	S	.	S	S	S	83,3
	U2U	
	U3U	
%		100	93	93	100	93	100	100	92	100	63	100	93	87	87	100	100	100	88	87	100	67	80	67	
accredited		8	15	15	7	11	4	13	13	4	8	2	9	15	15	9	14	11	8	15	2	15	15	6	
Analyte	Sample	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	%
Cl ₂ _comb	U1K	S	u	89,5
	U2K	S	S	83,3
Cl ₂ _free	U1K	S	U	84,2
	U2K	q	S	66,7
Cl ₂ _total	U1K	u	S	90,0
	U2K	u	S	89,5
KMnO ₄	U1P	S	S	95,7
	U2P	S	S	90,9
NO ₃	U1N	S	S	83,3
	U2N	S	S	88,2
pH	U1H	S	S	100
	U2H	S	S	91,3
Turbidity	U1S	S	S	96,0
	U2S	S	S	91,7
Urea	A1U	Q	S	83,3
	U2U	
	U3U	
%		73	87																						
accredited		15	15																						

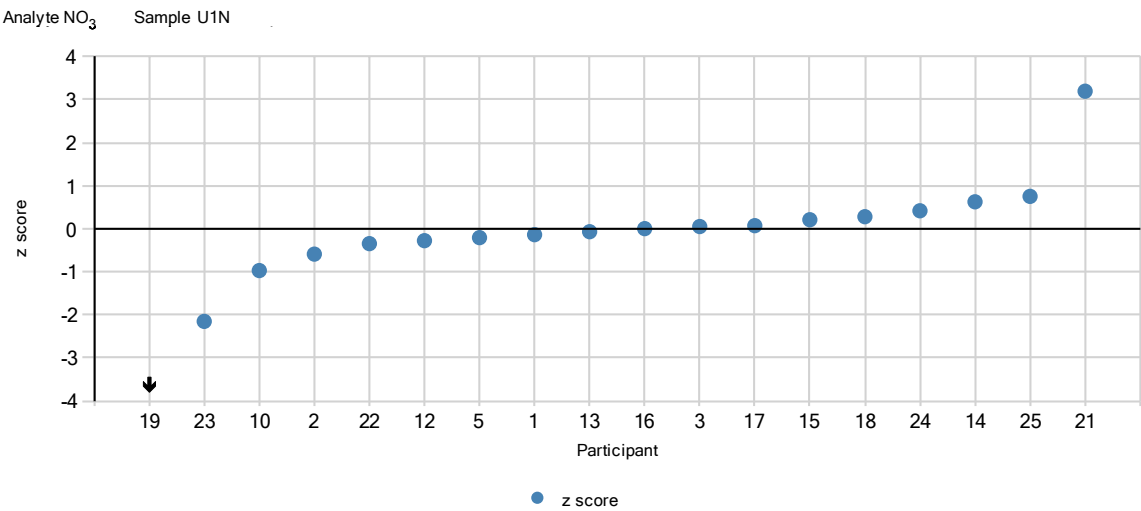
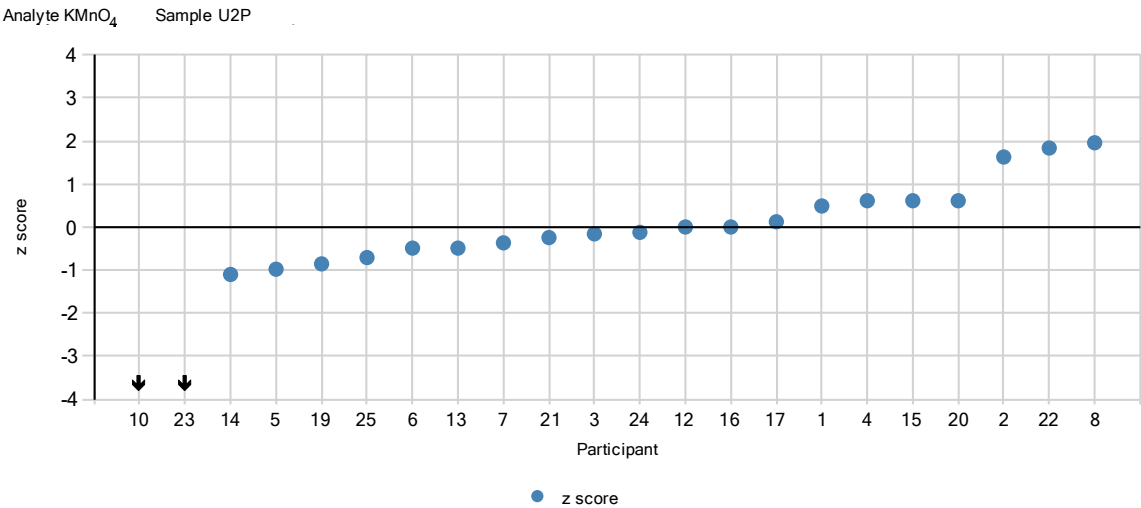
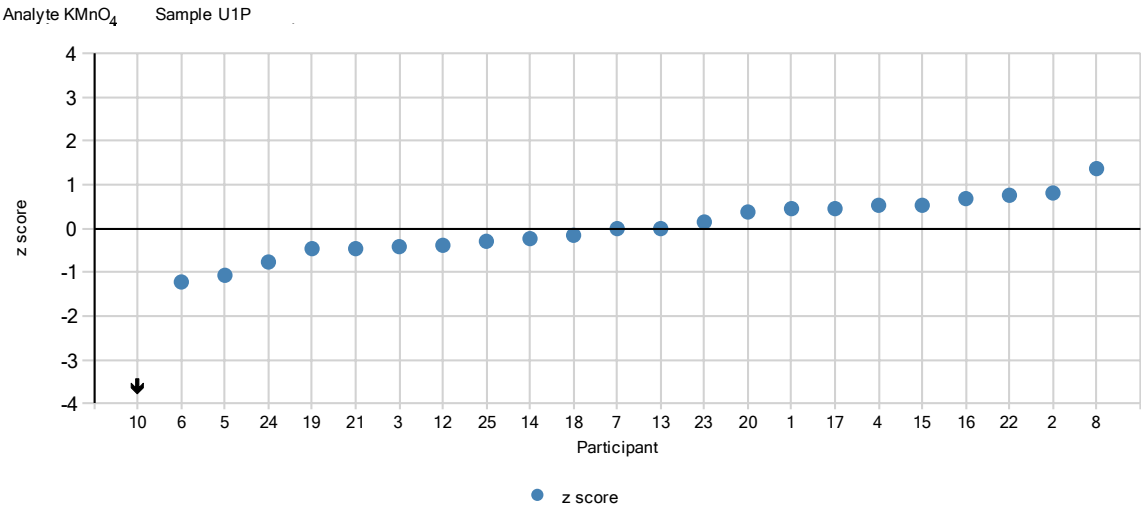
S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), **Q** - questionable ($2 < z < 3$), **q** - questionable ($-3 < z < -2$),
U - unsatisfactory ($z \geq 3$), **u** - unsatisfactory ($z \leq -3$), respectively
bold - accredited, **italics** - non-accredited, **normal** - other
% - percentage of satisfactory results

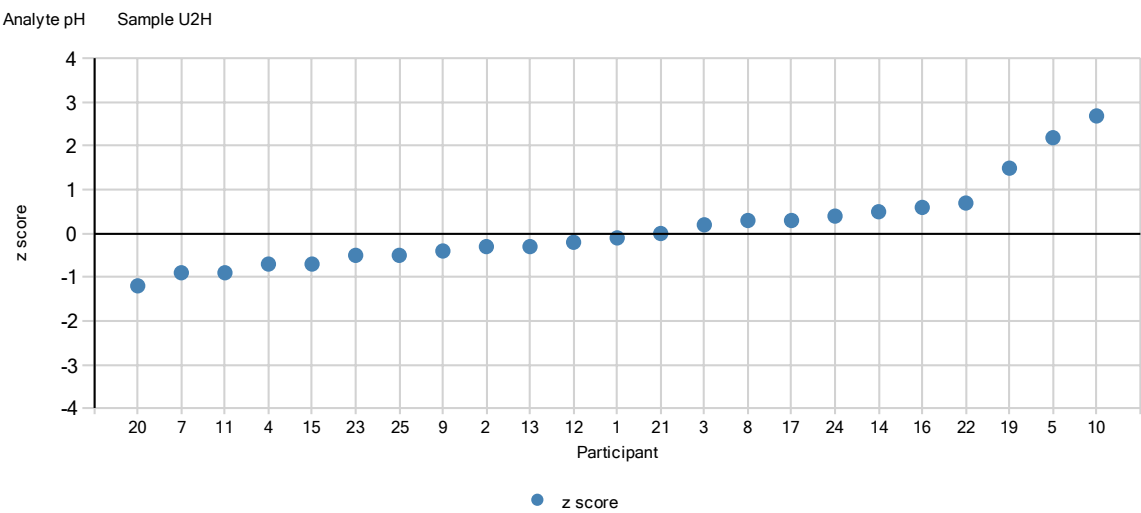
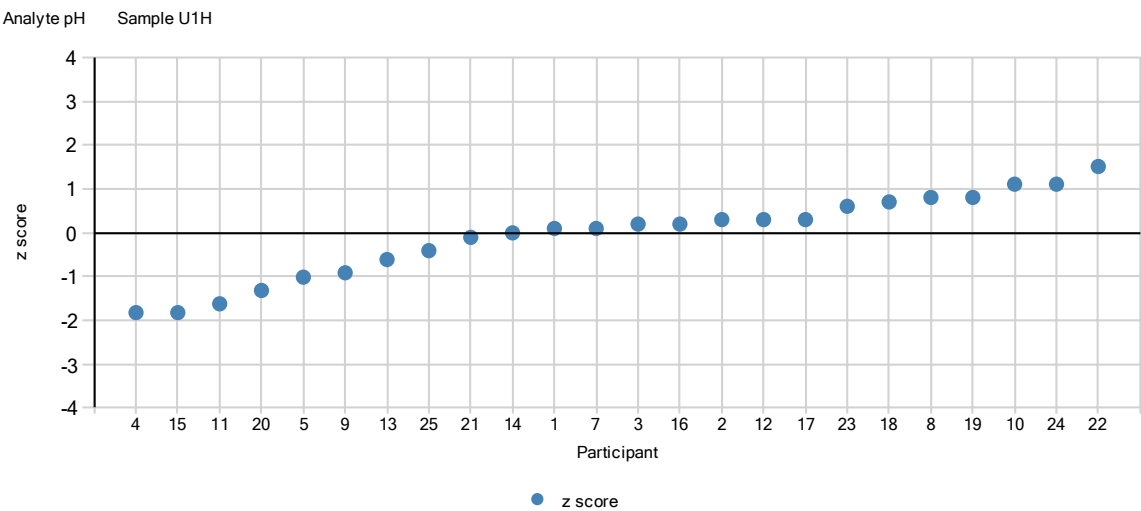
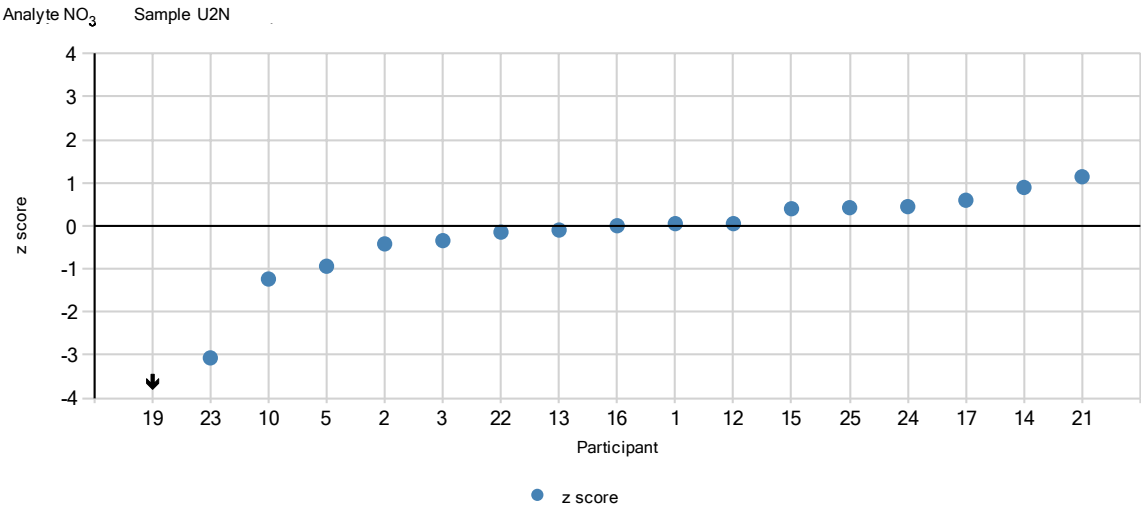
Totally satisfactory, % in all: 89 % in accredited: 88 % in non-accredited: 93

LIITE 11: z-arvot suuruusjärjestyksessä
z scores in ascending order

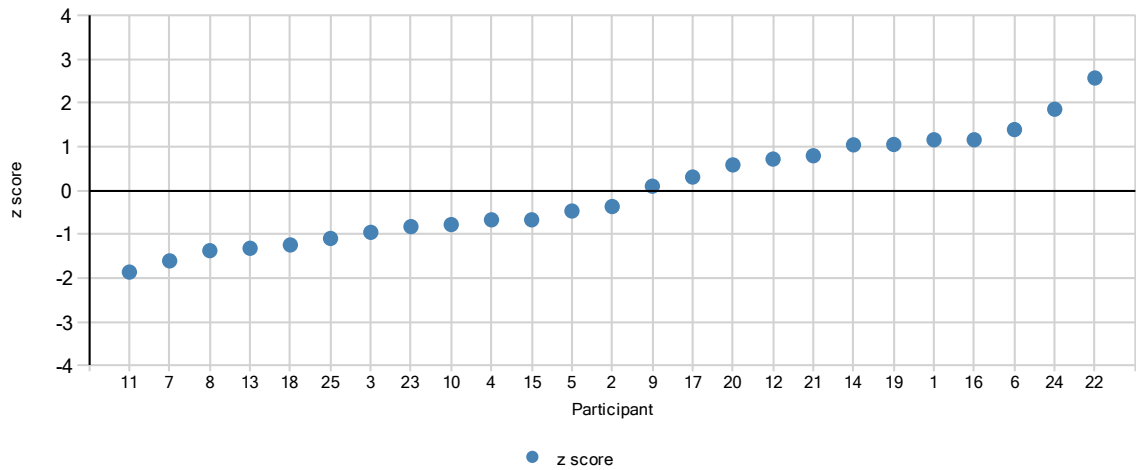




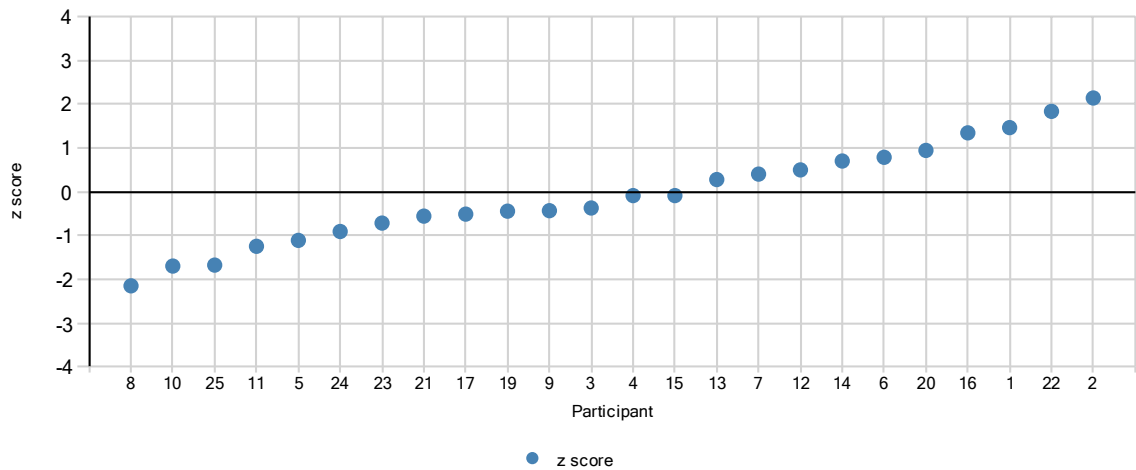




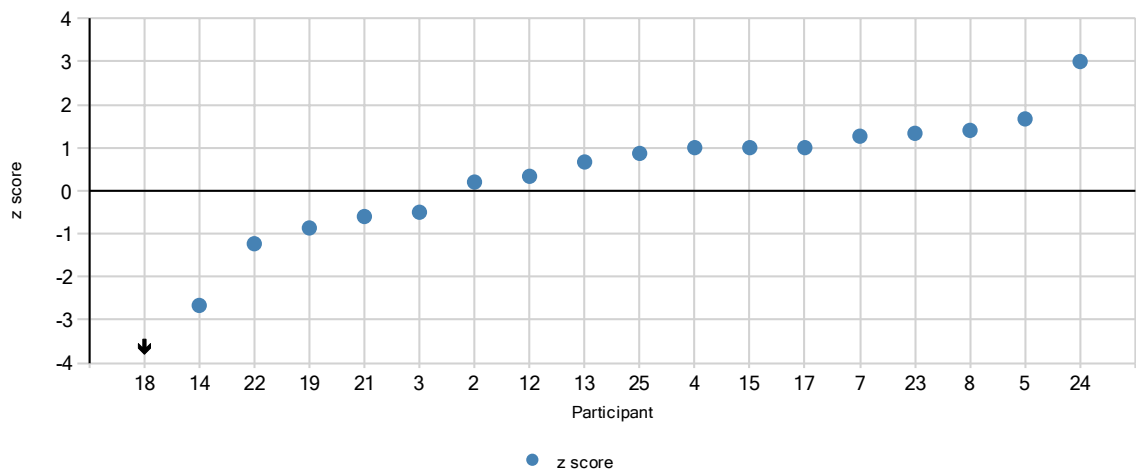
Analyte Turbidity Sample U1S



Analyte Turbidity Sample U2S



Analyte Urea Sample A1U

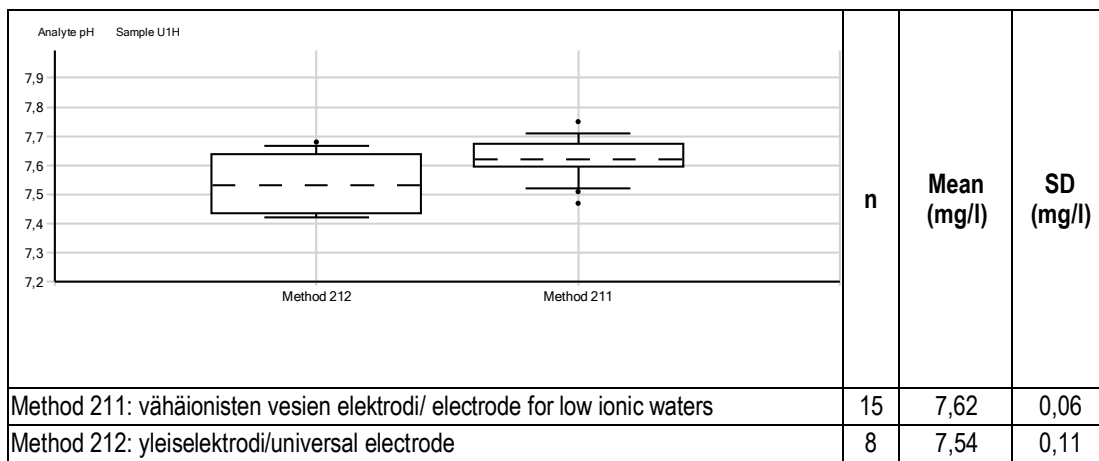


LIITE 12: Merkitsevät erot menetelmien välillä

Significant differences in the results reported using different methods

Boxplot kuvaajat: Laatikon ylä- ja alarajat sisältävät 50 % tuloksista. Laatikon katkoviiva on tulosten mediaani. Vertikaaliset viivat laatikon alla ja yllä kuvaavat rajat 80 % tuloksille. Mustat pisteet kuvaavat suurimmat ja pienimmät tulokset 90 % keskiarvotuloksille.

Boxplot figures: In the box the upper and lower limit included 50 % of the results. The dashed vertical line in the middle of the box is the median of the results. The vertical lines above and under the box describe the limits of 80 % of the results. The black dots describe the highest and smallest results within the center 90 % of the results.



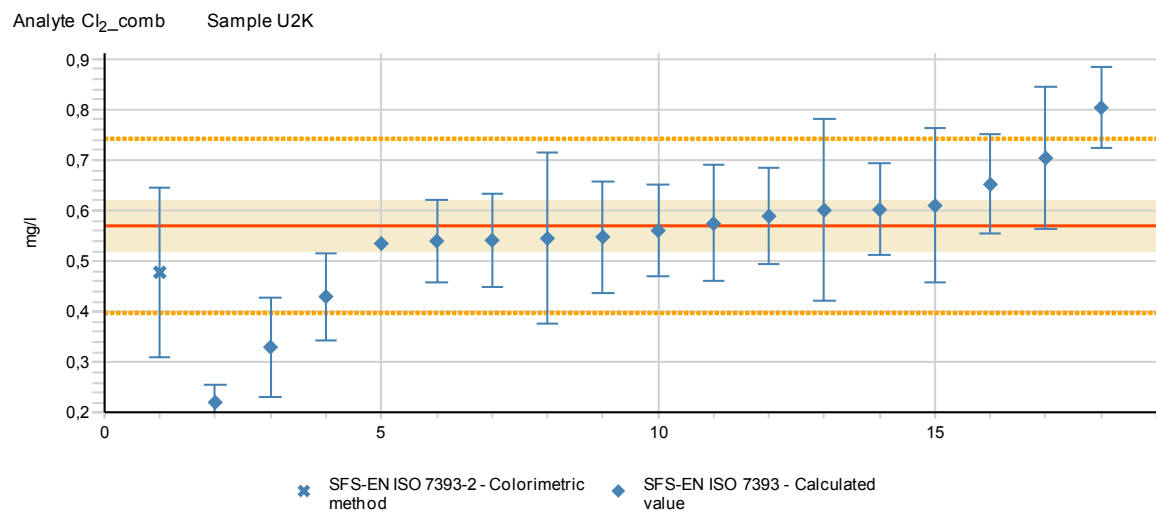
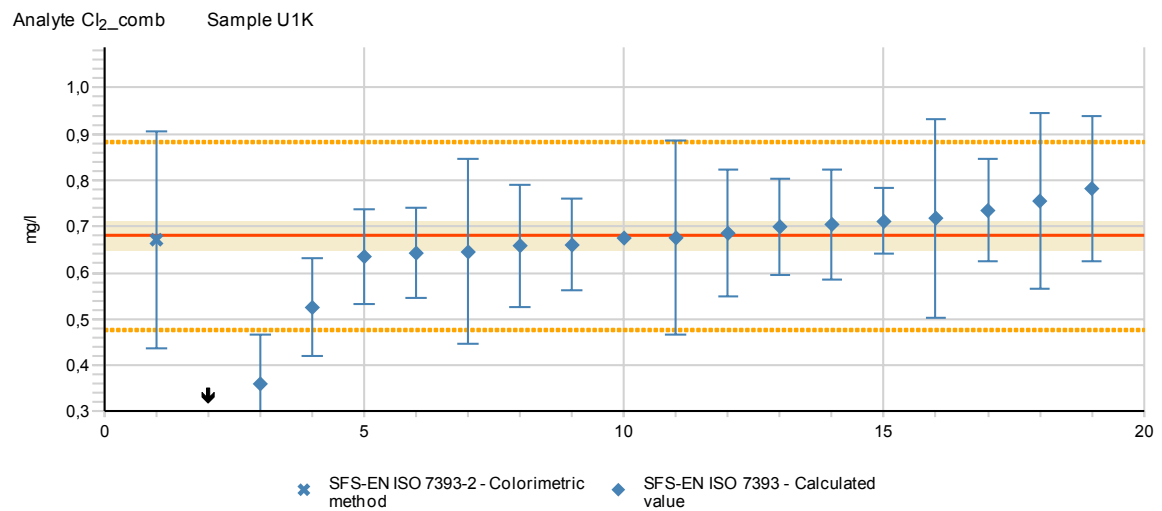
n = tulosten lukumäärä, number of results; Mean = keskiarvo; SD = keskihajonta, standard deviation

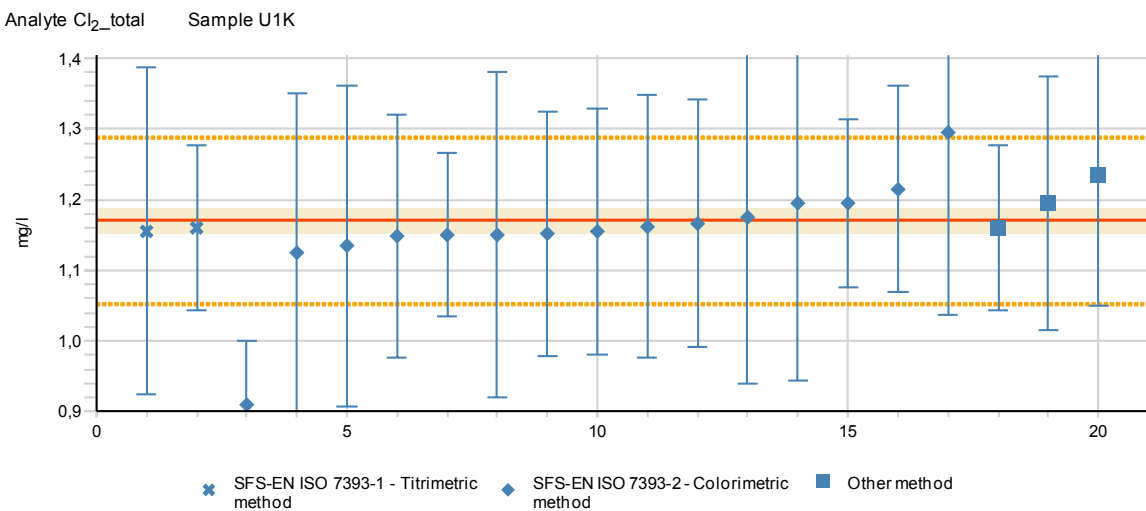
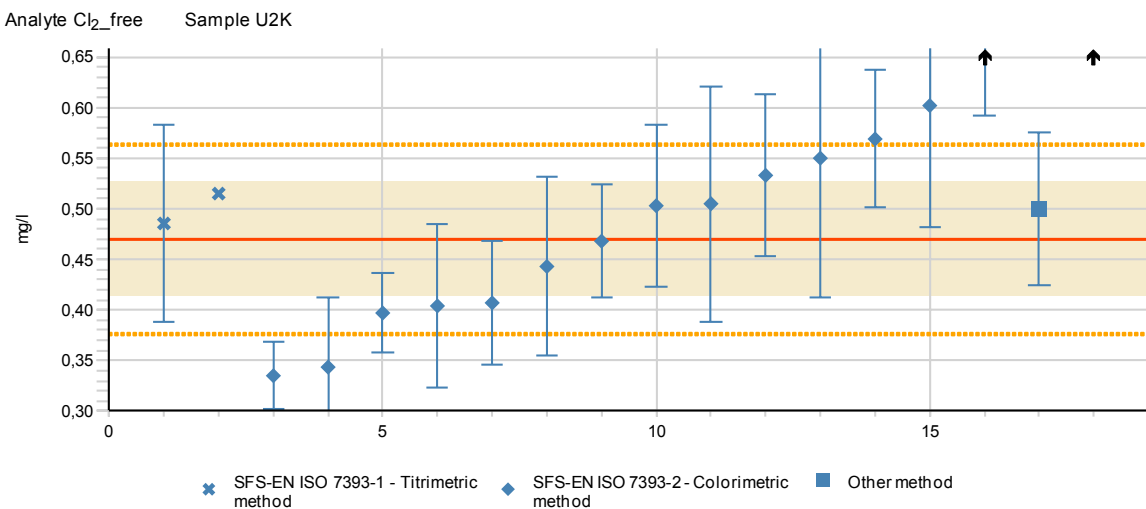
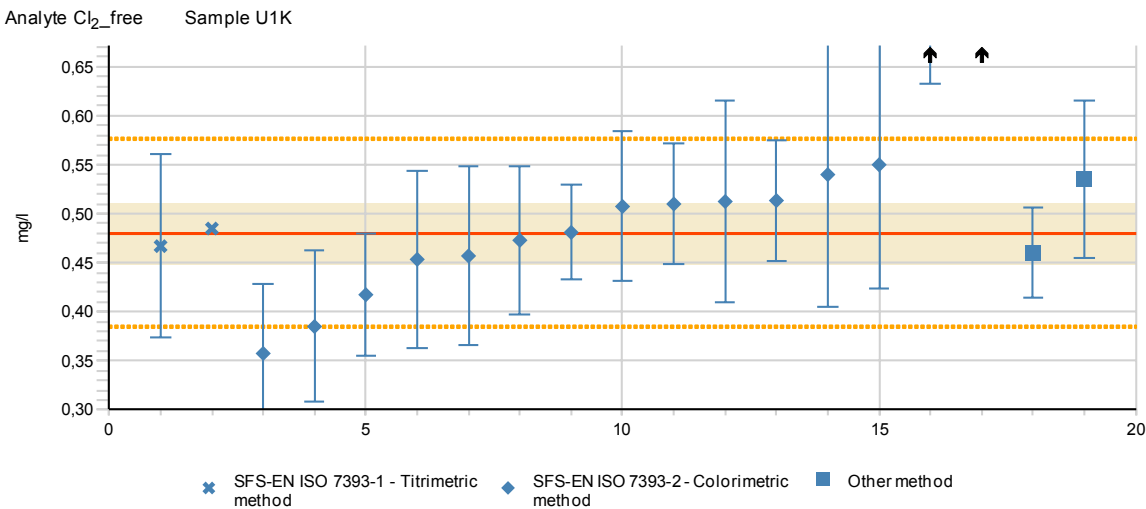
LIITE 13: Määrittämenetelmien mukaan ryhmitelty tulokset

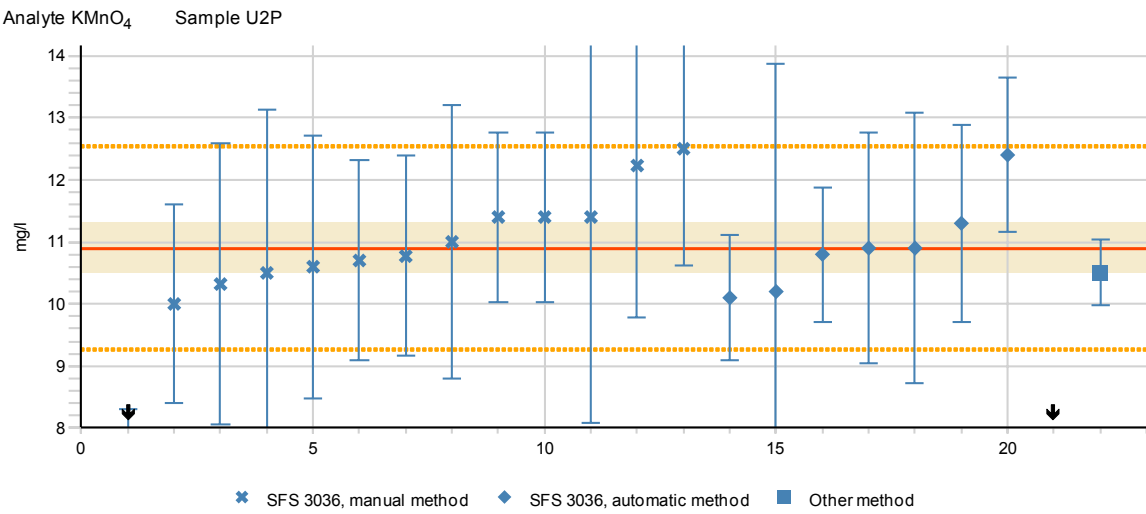
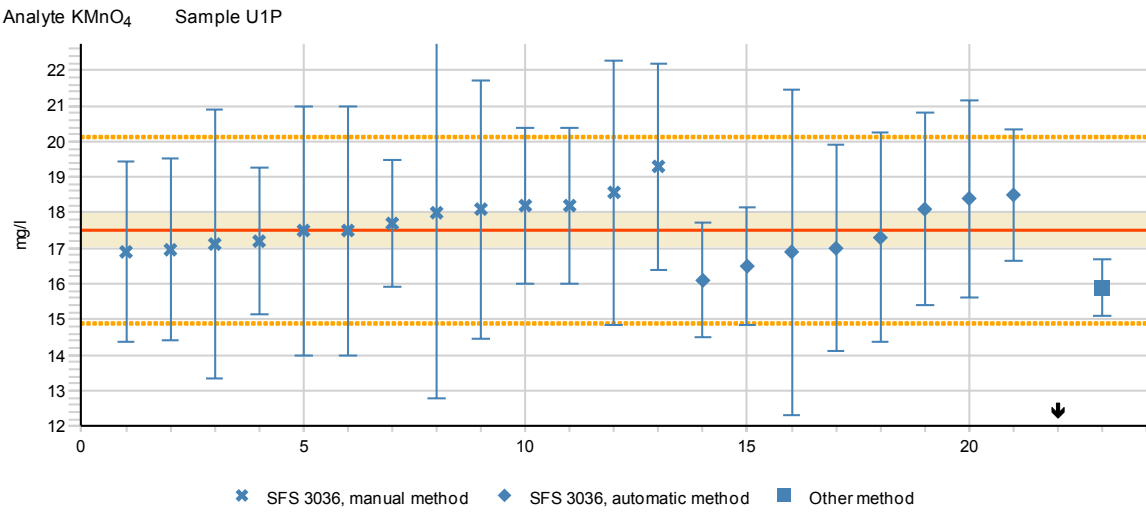
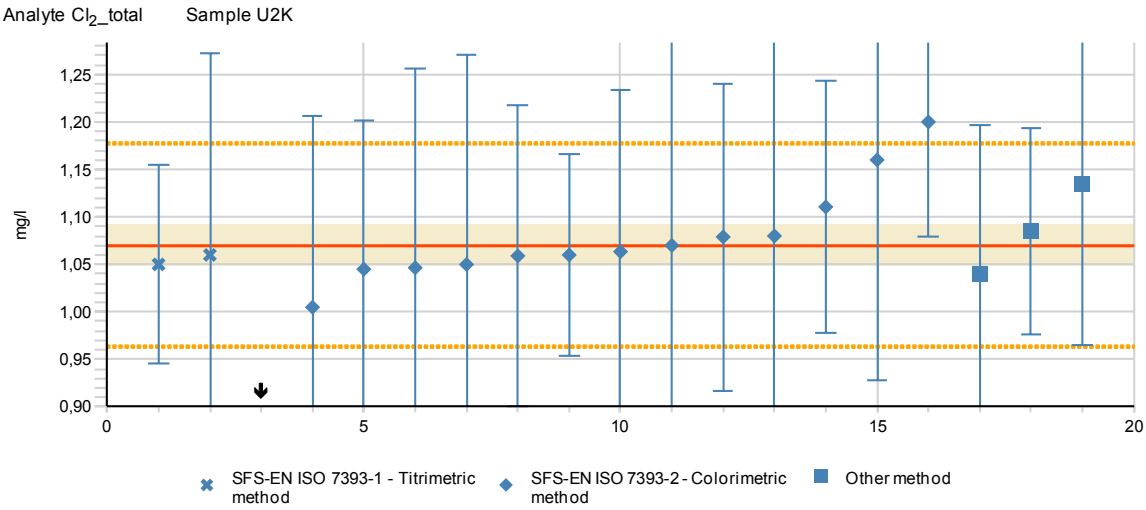
Results grouped according to the methods

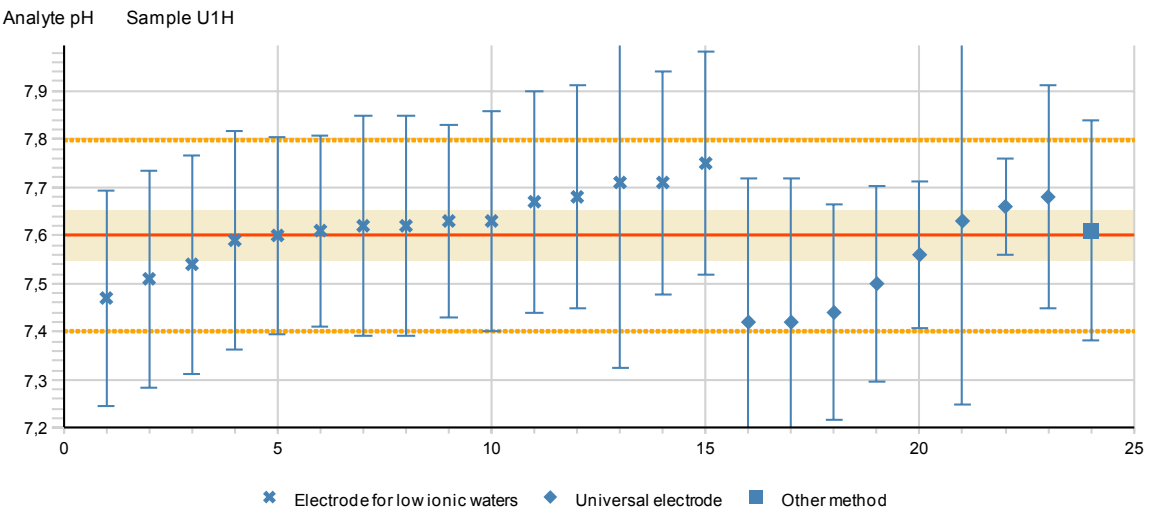
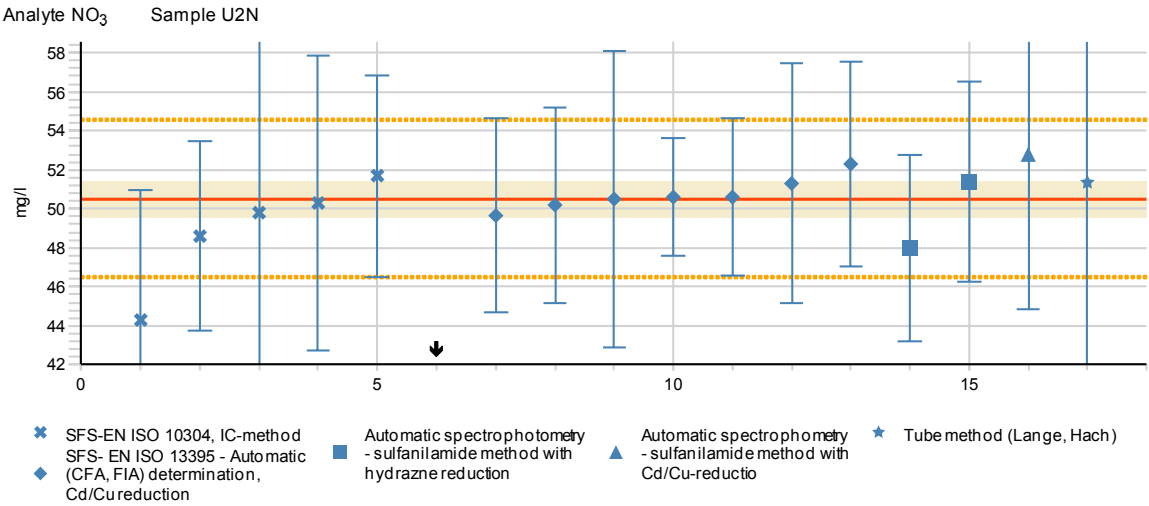
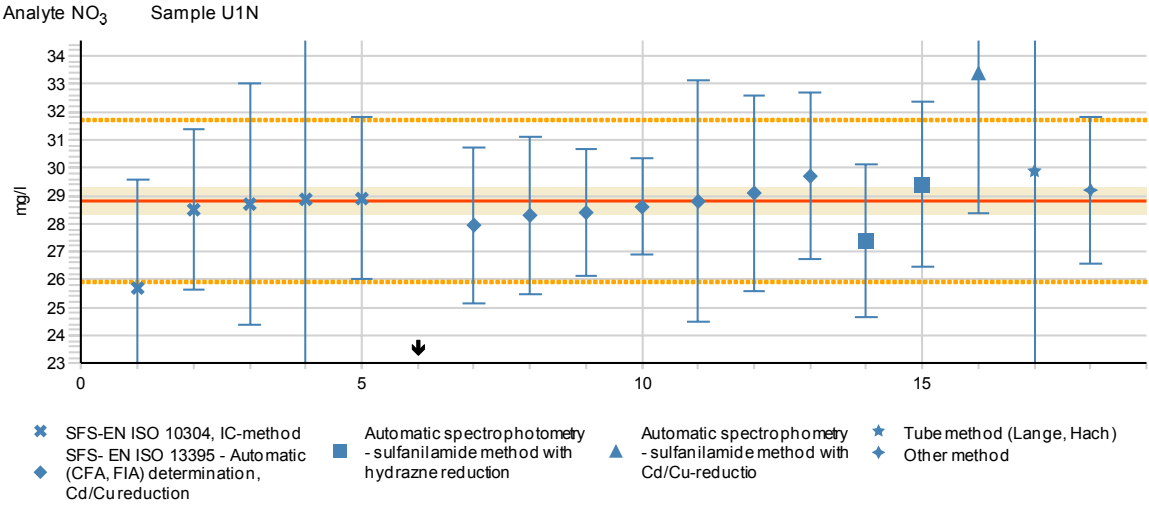
Kuvien selitystekstit löytyvät liitteestä 9.

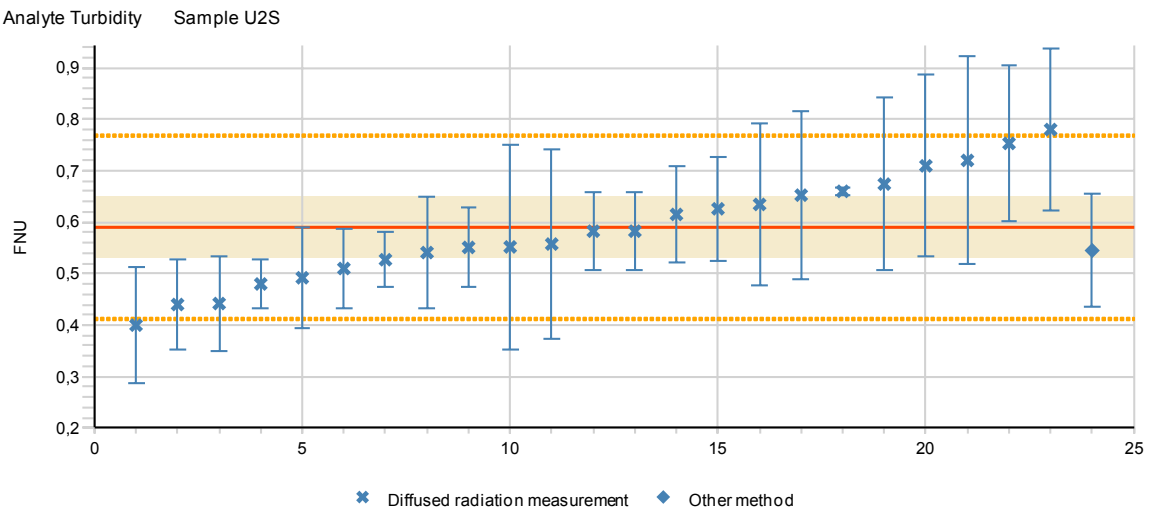
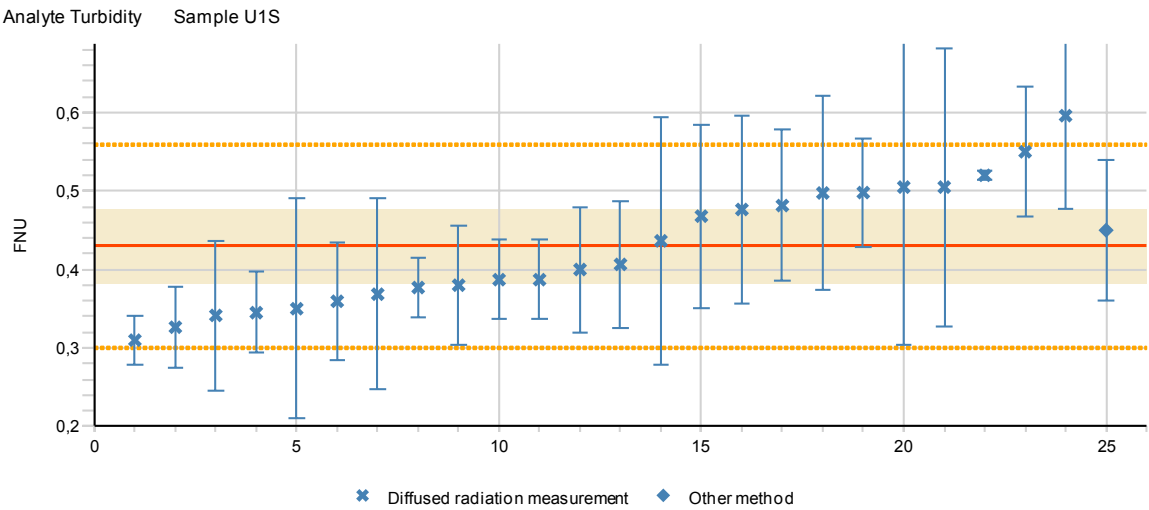
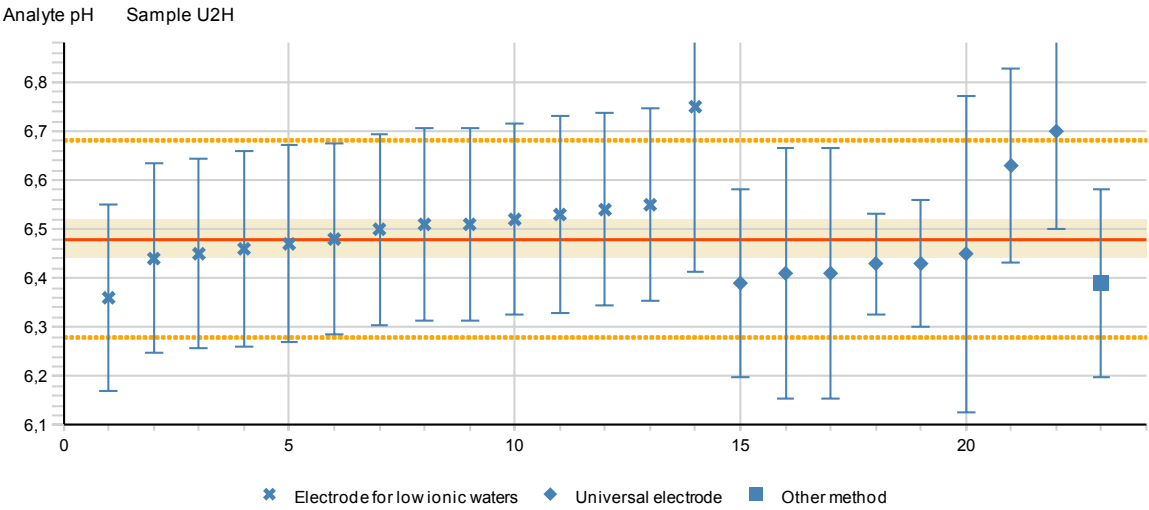
The explanations for the figures are described in the Appendix 9.

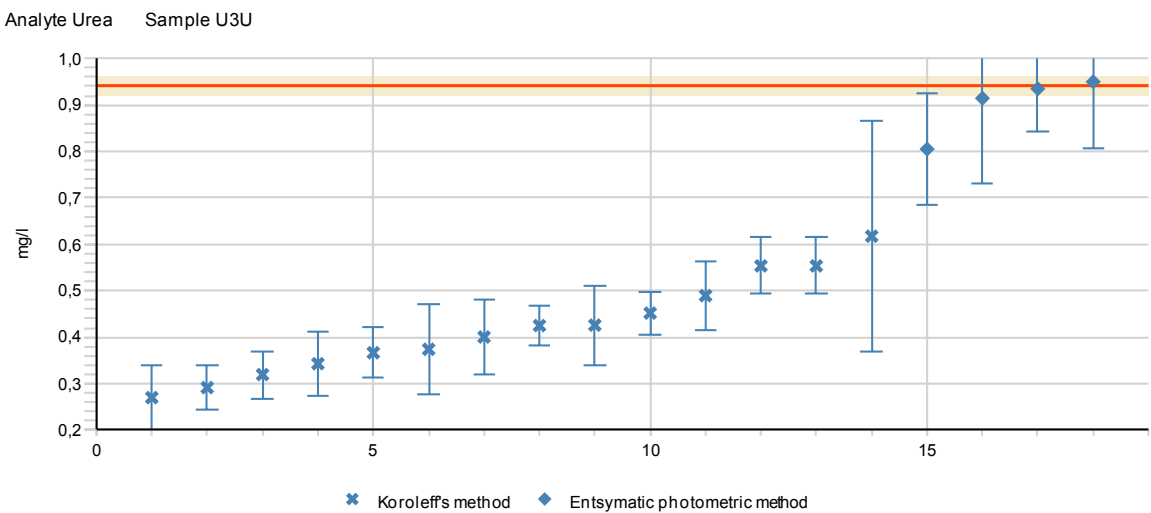
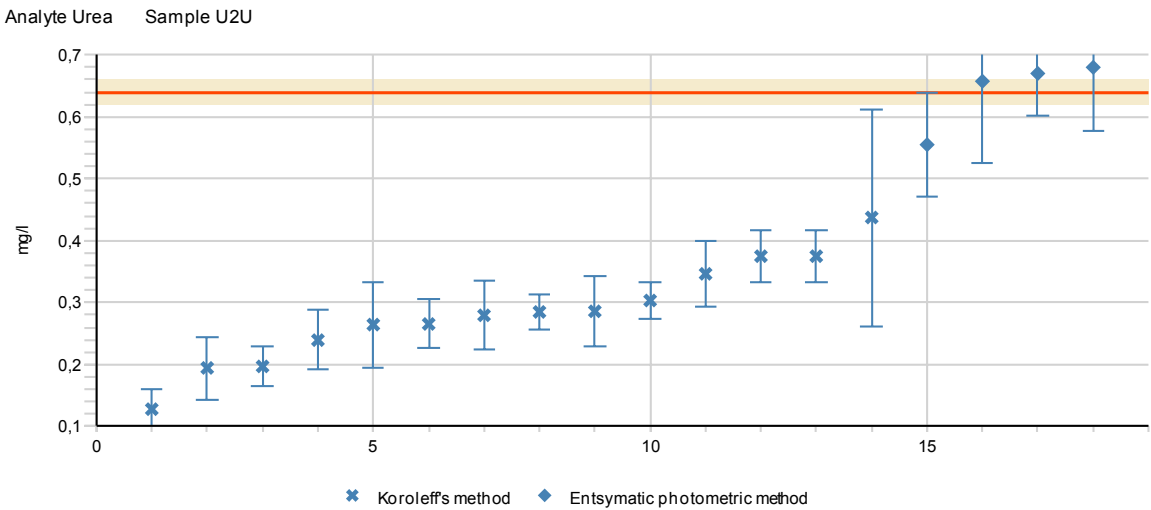
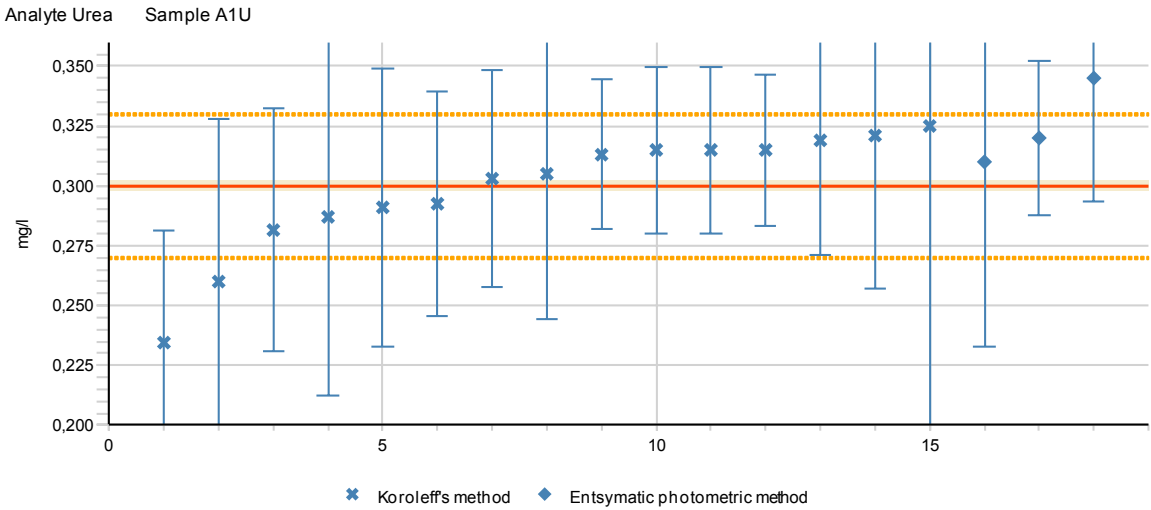












LIITE 14: Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista epävarmuuksista

Examples of measurement uncertainties reported by the participants

Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet 95% merkitsevyystasolla on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

1. Käyttäen IQC-dataa vain synteettisestä kontrollinäytteestä ja/tai CRM-materiaalista (X-kortti). **Käytetty Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.** [8, 9]
2. Käyttäen IQC-dataa vain synteettisestä kontrollinäytteestä ja/tai CRM-materiaalista (X-kortti). **Ilman Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.** [9]
3. Käyttäen IQC-dataa synteettisestä näytteestä (X-kortti, Saantokortti) yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten IQC-datan kanssa (R-kortti tai r%-kortti). **Käytetty Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.** [8, 9]
4. Käyttäen IQC-dataa synteettisestä näytteestä (X-kortti, Saantokortti) yhdessä rutiininäytteiden rinnakkaistulosten IQC-datan kanssa (R-kortti tai r%-kortti). **Ilman Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.** [9]
5. Käyttäen IQC-dataa ja pätevyyskokeiden tulosdataa. **Käytetty Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.** [8, 9]
6. Käyttäen IQC-dataa ja pätevyyskokeiden tulosdataa. **Ilman Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.** [9]
7. Käyttäen menetelmävalidoinnista saatua dataa. **Käytetty Mukit-mittausepävarmuusohjelmaa.** [8]
8. Käyttäen menetelmävalidoinnista saatua dataa. **Ilman Mukit- mittausepävarmuusohjelmaa.** [9]
9. Mallintamalla. [10, 11]
10. Muu menettely, kuvaa menettelyä
11. Ei mittausepävarmuuden arvioimismenettelyä

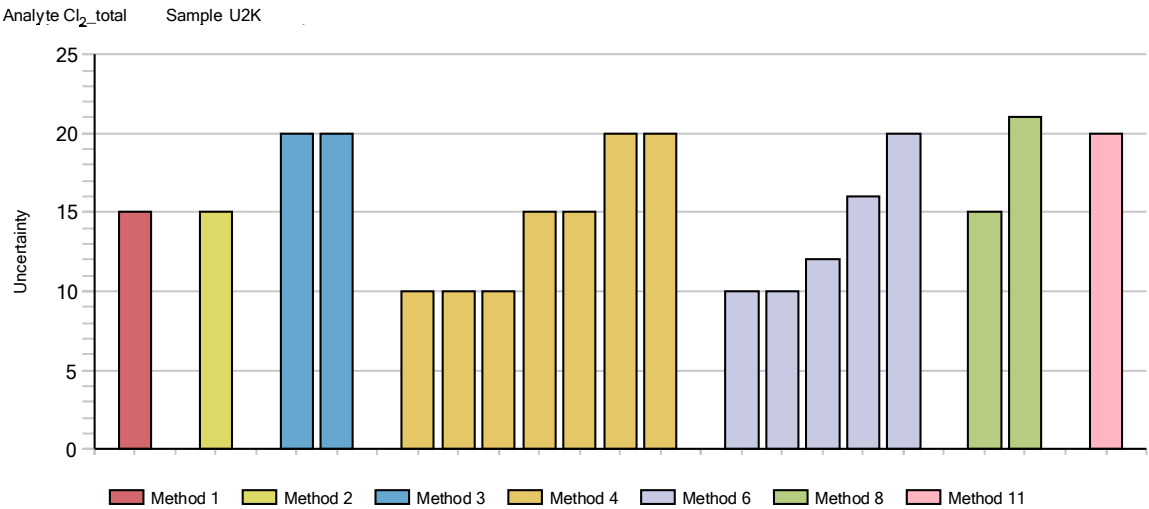
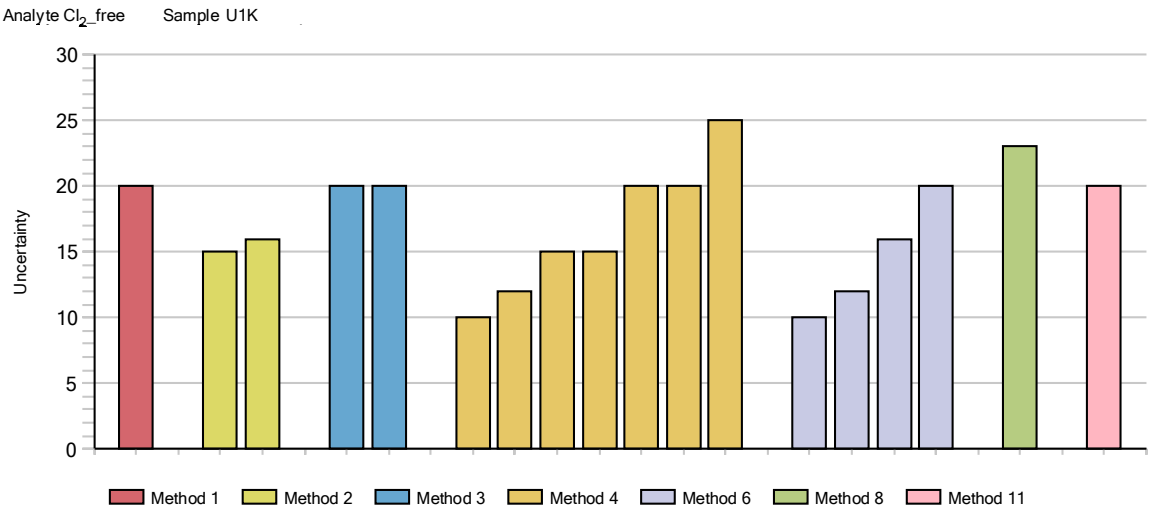
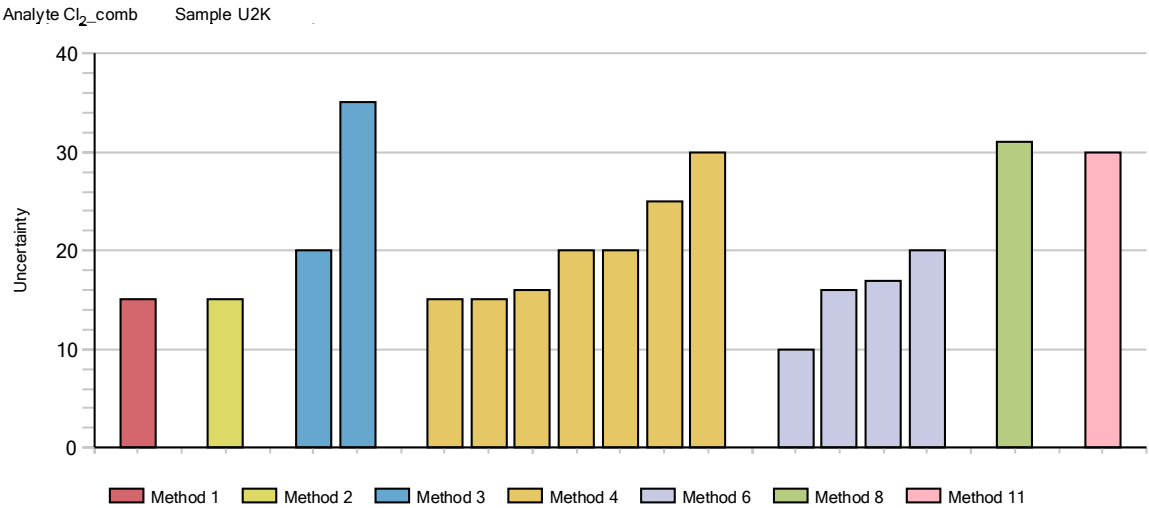
IQC = Sisäinen laadunohjaus

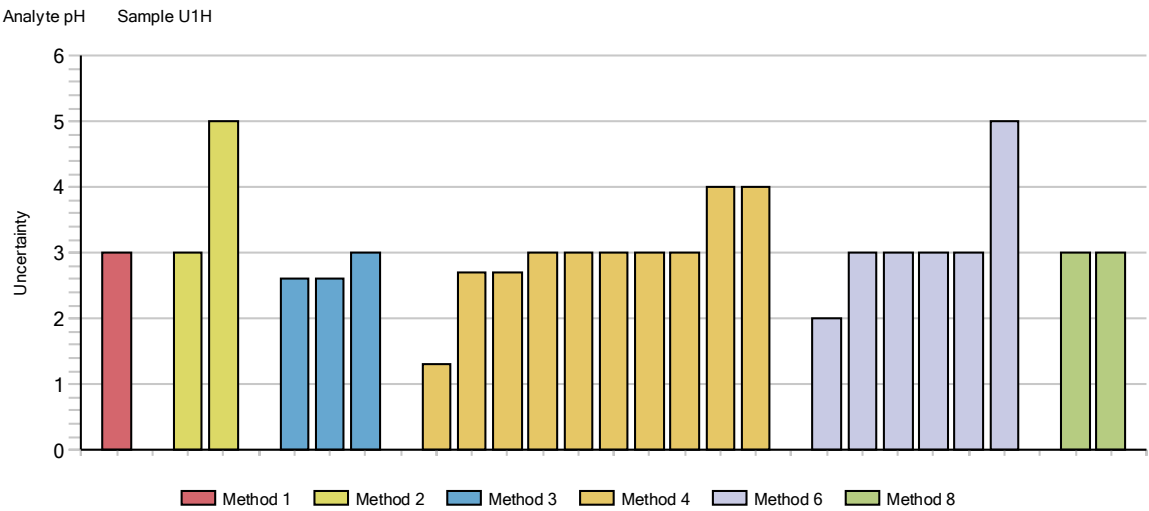
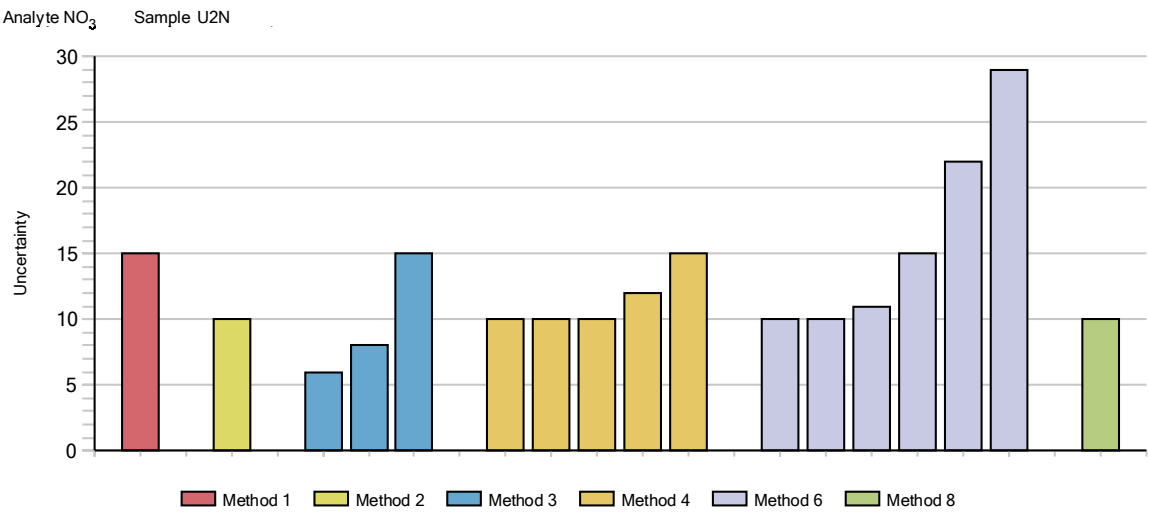
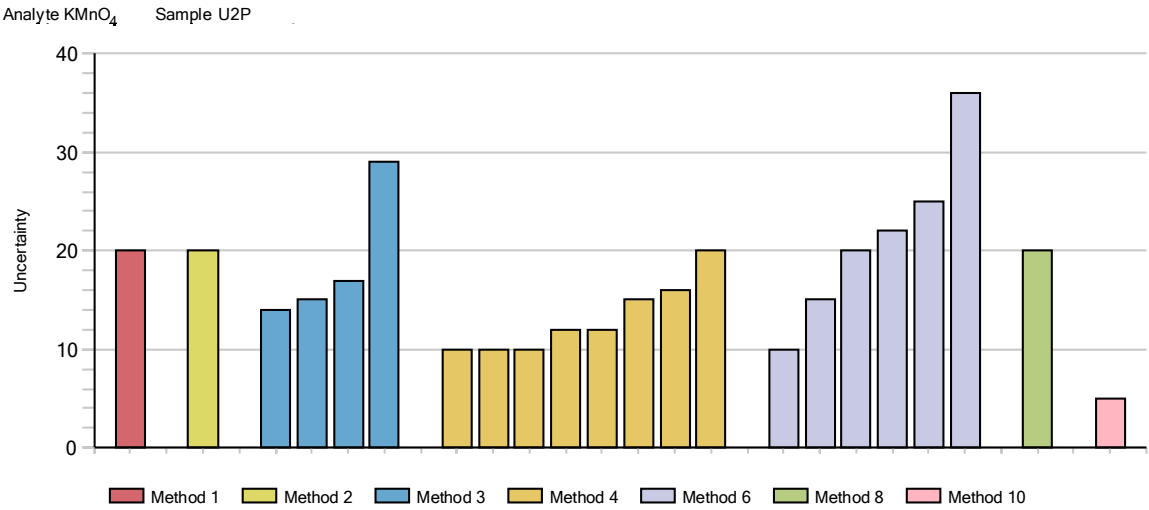
Examples of measurement uncertainties reported by the participants

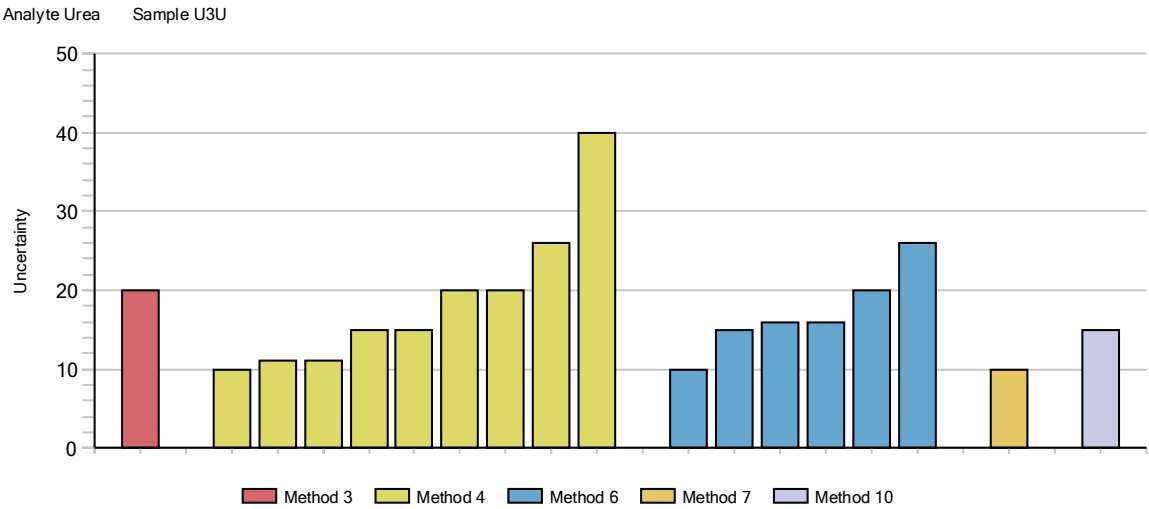
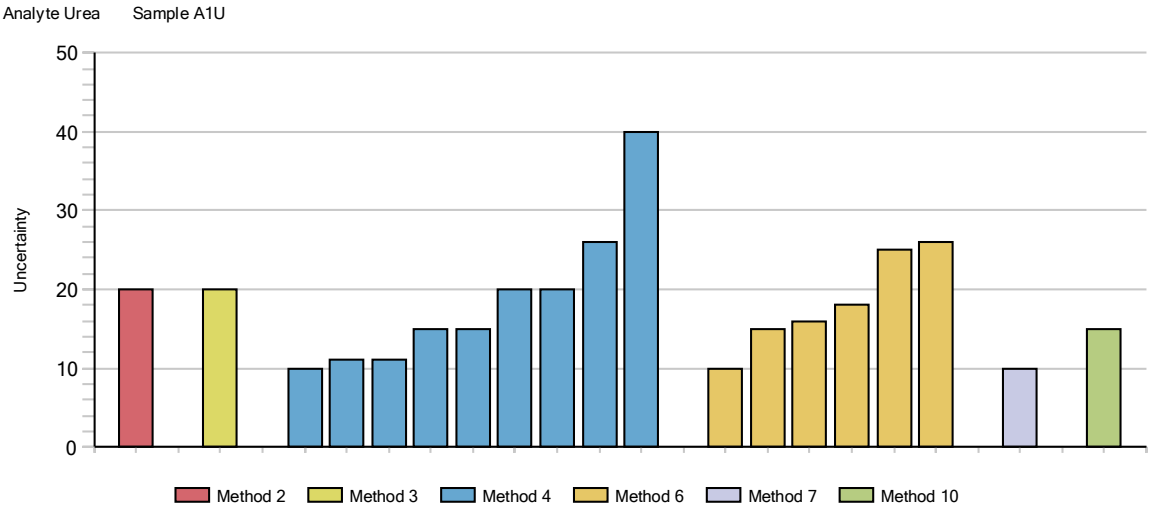
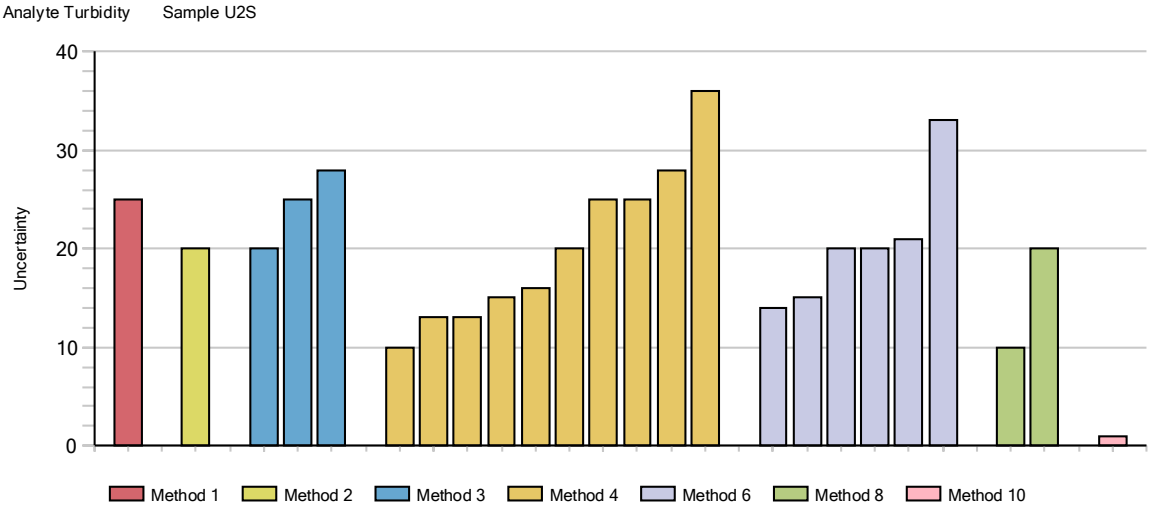
In figures, the presented measurement uncertainties are grouped according to the method of estimation. The following procedures are used for the estimation of the expanded measurement uncertainty at 95 % confidence level ($k=2$). In figures, the corresponding method numbers are used.

1. Using the IQC data only from synthetic control sample and/or CRM (X-chart). **Using MUKIT measurement uncertainty software.** [8, 9]
2. Using the IQC data only from synthetic control sample and/or CRM (X-chart). **Without MUKIT measurement uncertainty software.** [9]
3. Using the IQC data from synthetic sample (X-chart) together with the IQC data from routine sample replicates (R-chart or r%-chart). **Using MUKIT software.** [8, 9]
4. Using the IQC data from synthetic sample (X-chart) together with the IQC data from routine sample replicates (R-chart or r%-chart). **Without MUKIT software.** [9]
5. Using the IQC data and the results obtained in proficiency tests. **Using MUKIT software.** [8, 9]
6. Using the IQC data and the results obtained in proficiency tests. **Without MUKIT software.** [9]
7. Using the data obtained in method validation. **Using MUKIT software.** [8]
8. Using the data obtained in method validation. **Without MUKIT software.** [9]
9. Using the "modeling approach". [10, 11]
10. Other procedure, please specify
11. No uncertainty estimation

IQC = internal quality control







KUVAILULEHTI

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus	Julkaisu-aika Huhtikuu 2015
Tekijä(t)	Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Teemu Näykki, Katarina Björklöf, Riitta Koivikko, Keijo Tervonen, Sari Lanteri ja Markku Ilmakunnas	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 01/2015 Uima-allasvesimääritykset	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 12/2015	
Julkaisun teema		
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä: www.syke.fi/julkaisut helda.helsinki.fi/syke	
Tiivistelmä	<p>Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen helmikuussa 2015 uima-allasvesien määrityksistä: kokonaiskloori, sitoutunut kloori, vapaa kloori, KMnO_4, NO_3, pH, sameus ja urea. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 25 laboratoriota.</p> <p>Määrityksen vertailuarvona käytettiin ureamäärityksessä laskennallista pitoisuutta ja muulloin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Tulosten arviointi tehtiin z-arvon perusteella, jolloin pH-määrityksessä sallittiin 0,2 pH-yksikön ja muissa määrityksissä 8–30 %:n poikkeama vertailuarvosta. Koko aineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 89 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, vesi- ja ympäristölaboratoriot, uima-allasvedet, kloori, permanganaattiluku, nitraatti, pH, sameus, urea, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
	ISSN (pdf) 1796-1726 (pdf)	ISBN (verkoj.) 978-952-11-4490-5
	Sivuja 62	Kieli Suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	
Julkaisun jakelu	Suomen ympäristökeskus (SYKE), neuvonta PL 140, 00251, Helsinki Sähköposti: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus (SYKE), syke.fi PL 140, 00251, Helsinki Puh. 0295 251 000	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2015	

DOCUMENTATION PAGE

Publisher	Finnish Environment Institute	Date April 2014
Author(s)	Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Teemu Näykki, Katarina Björklöf, Riitta Koivikko, Keijo Tervonen, Sari Lanteri and Markku Ilmakunnas	
Title of publication	Interlaboratory Proficiency Test 01/2015 Swimming pool water analysis	
Publication series and number	Reports of the Finnish Environment Institute 12/2015	
Theme of publication		
Parts of publication/ other project publications	The publication is available in the internet: www.syke.fi/publications helda.helsinki.fi/syke	
Abstract	<p>Proftest SYKE carried out the proficiency test for the determination of chlorine, KMnO_4, NO_3, pH, turbidity, and urea in swimming pool waters in February 2015. In total, 25 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>The robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the concentration of most analytes. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 89 % of the results were satisfactory when in the pH determination 0.2 pH unit and in other determinations the deviation between 8–30 % from the assigned value was accepted.</p>	
Keywords	water analysis, chlorine, nitrate, pH, KMnO_4 , turbidity, urea, swimming pool waters, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Financier/ commissioner		
	ISSN (pdf) 1796-1726 (pdf)	ISBN (online) 978-952-11-4490-5
	No. of pages 62	Language Finnish
	Restrictions Public	
Distributor	Finnish Environment Institute (SYKE), neuvonta P.O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland Email: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Financier of publication	Finnish Environment Institute (SYKE), P.O. Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland Phone +358 295 251 000	
Printing place and year	Helsinki 2015	

PRESENTATIONSBLAD

Utgivare	Finlands miljöcentral	Datum April 2015
Författare	Mirja Leivuori, Sami Tyrväinen, Teemu Näykki, Katarina Björklöf, Riitta Koivikko, Keijo Tervonen, Sari Lanteri och Markku Ilmakunnas	
Publikationens titel	Provning jämförelse 01/2015 Simbassängvattenanalyser	
Publikationsserie och nummer	Finlands miljöcentrals rapporter 12/2015	
Publikationens tema		
Publikationens delar/andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet: www.syke.fi/publikationer helda.helsinki.fi/syke	
Sammandrag	<p>Under februari 2015 genomförde Proftest SYKE en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av klor, KMnO_4, nitrat, pH, grumlighet och urea i simbassängvatten. Proven sändes ut till 25 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det robust medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 89 % av alla resultaten tillfredsställande, när 0.2 pH enhet eller 8–30 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, klor, nitrat, pH, KMnO_4 , grumlighet, urea, simbassängvatten, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Finansiär/uppgivare		
	ISSN (pdf) 1796-1726 (pdf)	ISBN (online) 978-952-11-4490-5
	Sidantal 62	Språk Finska
	Offentlighet Offentlig	
Distribution	Finlands miljöcentral (SYKE), PB 140, 00251 Helsingfors Epost: neuvonta.syke@ymparisto.fi	
Förläggare	Finlands miljöcentral (SYKE), PB 140, 00251 Helsingfors Tel. 0295 251 000	
Tryckeri/tryckningsort-år	Helsingfors 2015	



ISBN 978-952-11-4490-5 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokoj.)